Zenovia Olteanu

Elemente de chimie generală

Vol. I

III 295.948
-1-

editura Tehnopress

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
III 295.948

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Zenovia Olteanu

Elemente de Chimie generală

Vol. I

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Referenți științifici:
Prof. Univ. Dr. **Dumitru COJOCARU**
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza", Iași
Facultatea de Biologie
Conf. Univ. Dr. **Aurel PUI**
Universitatea „Alexandru Ioan Cuza", Iași
Facultatea de Chimie

EDITURA TEHNOPRESS
Str. Zimbrului nr.17
700047 Iași
Tel./fax: 0232 260092
E-mail: office@tehnopress.ro
http://www.tehnopress.ro
EDITURĂ ACREDITATĂ CNCSIS

Coperta: **Andrei Lobiuc**
Tehnoredactare computerizată: **Zenovia Olteanu**

ISBN 978-973-702-452-7

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

127710

Zenovia Olteanu

Elemente de Chimie generală

Vol. I

114433

427473
B.C.U. IASI

ACU

editura
Tehnopress
IAŞI – 2007

BCU "ASIVCENTRAL" UNIVERSITY LIBRARY

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- 2.IUN. 2008

Cuvânt înainte

Chimia, ştiinţă fundamentală a naturii, ocupă o poziţie importantă în raport cu celelalte ştiinţe experimentale, deoarece se află la baza proceselor care susţin viaţa, controlează evenimentele din lumea înconjurătoare şi este vitală pentru cele mai multe activităţi. În ultimele decenii, se constată o evoluţie rapidă în cunoaşterea chimică, prin numărul mare de substanţe descoperite în natură sau sintetizate în laboratoarele de cercetare şi prin perfecţionarea aparaturii utilizate.

Necesitatea modernizării materialului predat studenţilor care se pregătesc pentru o carieră în domeniul ştiinţelor biologice a condus la elaborarea prezentului volum, care are drept scop stimularea interesului pentru chimie şi furnizarea de informaţii utile, în vederea abordării la un nivel superior a disciplinelor din programele analitice ale anilor de studii. Textul introduce o serie de noţiuni fundamentale utilizate pentru descrierea comportării materiei - legi, metode şi modele cu care operează chimia - subliniind importanţa acestei discipline pentru lumea vie. Materialul este organizat în şase capitole: capitolul I tratează bazele teoretice ale chimiei, capitolul II se ocupă cu teoria atomică a materiei, capitolul III face o prezentare a sistemului periodic al elementelor, capitolul IV cuprinde legăturile chimice, capitolul V se ocupă de stoechiometria reacţiilor chimice, iar capitolul VI, intitulat „Componenţi anorganici ai materiei vii", realizează o caracterizare generală a elementelor din sistemul periodic, importante din punct de vedere biologic.

Problemele, uneori complexe, pe care le pune chimia nu se rezolvă prin simplă memorizare, ci prin abordarea lor critică şi creativă, utilizând noţiunile de bază. Cursul ajută la înţelegerea modelelor fundamentale ale chimiei, arată

implicarea acesteia în lumea reală şi dezvoltă aptitudini de rezolvare a problemelor pe care le implică această disciplină.

Volumul „Elemente de chimie generală" se adresează studenţilor din anul I de la Facultatea de Biologie, precum şi specialiştilor din domenii conexe care, prin preocupările profesionale, au tangenţă cu chimia.

Adresez mulţumiri celor care m-au ajutat cu sugestii în pregătirea materialului, precum şi celor care prin observaţii şi recomandări vor determina îmbunătăţirea ediţiilor viitoare.

Autoarea

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. I. BAZE TEORETICE ALE CHIMIEI

1.1. Definiție și ramuri ale chimiei

CHIMIA este știința fundamentală a naturii care studiază în mod sistematic: structura, compoziția și proprietățile substanțelor; reactivitatea, transformările pe care le suferă substanțele, precum și legile care guvernează aceste procese; sinteza de noi substanțe, cu proprietăți specifice; producerea de energie prin reacții chimice; conexiunile dintre lumea cotidiană și cea moleculară, interpretarea naturii substanțelor pe baza structurii lor, precum și utilizările substanțelor în diferite domenii de activitate.

Principalele ramuri ale chimiei sunt:

Chimia anorganică este ramura descriptivă a chimiei care se ocupă cu studiul elementelor chimice și al compușilor acestora, cu excepția hidrocarburilor și a derivaților lor.

Chimia organică este, de asemenea, o ramură descriptivă a chimiei care se ocupă cu sinteza, identificarea, modelarea, precum și cu reacțiile compușilor care conțin carbon legat chimic de hidrogen.

Chimia fizică are ca obiect studierea, prin metode teoretice și experimentale ale fizicii, a legilor și fenomenelor chimice, precum și a structurii combinațiilor chimice.

Chimia analitică este un domeniu al științelor chimice care abordează studiul din perspective fizice și matematice, elaborează și folosește metode, mijloace si metodologii de obținere a informațiilor legate de compoziția și natura substanțelor.

Biochimia este știința care se ocupă cu studiul structurii și funcțiilor compușilor prezenți în organismele vii, precum și cu funcționarea și transformările acestora în cursul vieții.

Chimia ecologică este ştiinţa care se ocupă cu detecţia, monitorizarea, transportul şi transformările chimice ale substanţelor naturale şi sintetice prezente în mediul înconjurător.

Alte ramuri ale chimiei sunt: chimia medicală, chimia industrială, geochimia, astrochimia, chimia alimentară, chimia combinaţiilor complexe, chimia coloizilor, electrochimia, analiza fizico-chimică, fotochimia, magnetochimia, radiochimia, chimia computaţională etc.

Progresele realizate în chimie au la bază metoda ştiinţifică, ce constă în efectuarea de observaţii sau măsurători calitative şi cantitative, care pot conduce la formularea de ipoteze. Ipotezele sunt verificate prin experimente. În condiţiile în care ipotezele formulate funcţionează, se dezvoltă teorii care, din nou verificate experimental, pot conduce la stabilirea unor legi ale naturii.Acestea, abstractizate la rândul lor, se transformă în teorii care se dezvoltă prin noi experimente.

1.2. Unităţi de măsură

Observaţia ştiinţifică cantitativă, care este denumită măsurătoare, are drept rezultat un număr şi o unitate de măsură, ambele componente ale valorii măsurabile conferind semnificaţie determinării.

Sistemul de unităţi este un ansamblu constituit dintr-un număr restrâns de unităţi fundamentale din care se pot obţine, pe baza unor legi fizice unităţile derivate (Dima et al., 1972). De-a lungul timpului, s-au realizat multe sisteme diferite de măsură. Oamenii de ştiinţă au convenit adoptarea unui sistem unic, internaţional, de unităţi de măsură, pentru ca în acest fel rezultatele cercetărilor să poată fi comunicate şi comparate.

Sistemul Internațional de unități (SI), stabilit oficial în anul 1960, de cea de-a XI-a Conferință Generală de Măsuri și Greutăți, legiferat în România în anul 1961, reprezintă forma modernă a sistemului metric (CGS) și conține șase unități fundamentale (tabel I), două unități suplimentare, radianul (rad) și steradianul (sr), precum și un mare număr de unități derivate.

Tabel I. Unități de bază în Sistemul Internațional (Zumdahl, 1989)

Nr. crt.	Mărime fizică	Unitate de măsură	Simbol
1.	Lungime	metru	m
2.	Masă	kilogram	kg
3.	Timp	secundă	s
4.	Intensitate curent electric	amper	A
5.	Temperatură	Kelvin	K
6.	Intensitate luminoasă	candelă	cd

Multiplii și submultiplii zecimali ai unităților de măsură se denumesc cu ajutorul unor prefixe (tabel II).

Tabel II. Multipli și submultipli ai unităților de măsură (Zumdahl, 1989)

Prefix	Simbol	Factor de multiplicare
exa	E	10^{18}
peta	P	10^{15}
tera	T	10^{12}
giga	G	10^{9}
mega	M	10^{6}
kilo	k	10^{3}
hecto	h	10^{2}
deca	da	10
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
mili	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}

pico	p	10^{-12}
fempto	f	10^{-15}
atto	a	10^{-18}

Mărimi fizice importante pentru chimie sunt volumul, masa, temperatura, timpul, cantitatea de substanță etc.

Volumul reprezintă spațiul pe care îl ocupă o substanță sau un obiect oarecare. Unitatea de măsură este m^3, unitate derivată din unitatea de lungime, ($1dm^3$=1l; $1cm^3$=1ml). Unitatea utilizată în laborator este mililitrul (ml).

De asemenea, de importanță pentru determinările chimice este măsurarea masei. În acest caz, există diferență între masă și greutate. *Masa* unui obiect nu este influențată de câmpul gravitațional și reprezintă cantitatea de materie pe care o conține acesta, indiferent de locul unde se consideră determinarea (pe pământ, pe lună etc.). *Greutatea* unui obiect este răspunsul masei la gravitație și variază în raport cu tăria câmpului gravitațional. Dacă tăria câmpului gravitațional se consideră relativ constantă, masa se poate considera egală cu greutatea. În sistemul internațional, unitatea pentru masă este kilogramul (kg).

Densitatea unei substanțe este raportul dintre masă și volum, două caracteristici care depind de cantitatea de substanță studiată. Unitatea de măsură a densității este raportul unităților de masură ale masei și volumului (g/cm^3 sau g/ml). *Greutatea specifică* este raportul dintre densitatea substanței studiate și densitatea unei substanțe de referință (în mod obișnuit apa la temperatura de 4°C a cărei densitate este egală cu unitatea). Greutatea specifică este un număr fără unitate de măsură.

În privința *temperaturii*, aceasta este un parametru de asemenea important pentru chimie și caracterizează starea de încălzire a unui sistem fizic. Valoarea sa depinde de scara termometrică în care este exprimată (Dima, et al., 1972). În

Sistemul Internațional, temperatura se măsoară în grade Kelvin (°K), dar este destul de frecventă și exprimarea temperaturii în grade Celsius (°C) sau grade Fahrenheit (°F). Transformarea acestor unități de măsură a temperaturii unele în altele se realizează cu ajutorul formulelor următoare:

$$°K = °C + 273,15$$

$$°C = (°F - 32°F) \times 5°F/9°C$$

$$°F = 32°F - °C \times 9\,°F/5°C$$

Pentru timp, unitatea din Sistemul Internațional este secunda (s) dar, se mai folosesc și unități cum ar fi minutul, ora, ziua sau anul (nu se folosește luna, din cauza mărimii variabile).

Masa atomică este un număr ce reprezintă de câte ori masa unui atom este mai mare decât unitatea de masă atomică, considerată inițial, de către chimistul și fizicianul englez John Dalton, a fi masa atomului de hidrogen. Mai târziu, fizicianul englez Francis Aston (câștigător al premiului Nobel în chimie în anul 1922), a utilizat drept unitate de masă atomică a 16-a parte din masa atomului de oxigen. În anul 1961, prin convenție internațională stabilită de Uniunea Internațională de Chimie Pură și Aplicată, unitatea de masă atomică a fost definită ca a 12-a parte din masa izotopului ^{12}C. Această unitate de măsură nu este inclusă în Sistemul Internațional, dar este acceptată în acest sistem sub denumirea de unitate unificată de masă atomică și se desemnează cu simbolul "u". În general, masele atomice se scriu fără unitate de măsură (în literatura mai veche se întâlnește prescurtarea u.a.m. – unitate atomică de masă). În biochimie și biologia moleculară, cu precădere în cazul proteinelor, se utilizează unitatea numită Dalton (Da).

$$1u = 1Da = 1/N_A[g] = 1/1000 \times N_A[kg] = 1,660539 \times 10^{-27}[kg],$$

unde N_A reprezintă numărul lui Avogadro

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Atomii sunt alcătuiți din protoni, neutroni și electroni. Masele atomilor reprezintă, cu aproximație, suma maselor protonilor și neutronilor. Pentru un element oarecare, toți atomii constitutivi au același număr de protoni. Numărul de neutroni este variabil, fapt ce explică apariția izotopilor. În natură există elemente compuse din atomi de același fel (monoizotopice - Na, P, Al etc.), dar cele mai multe există sub formă de amestecuri de izotopi. La stabilirea masei atomice a unui element, se ține seama atât de numărul de izotopi stabili, cât și de raportul între aceștia. Masa atomică a unui element reprezintă o valoare medie a maselor izotopilor stabili ai elementului respectiv, motiv pentru care masele atomice nu au întotdeauna valori reprezentate prin numere întregi [spre exemplu, clorul are masa atomică 35,45u, deoarece este compus din 76%,Cl-35 (34,96u.a.m.) și 24% Cl-37 (36,97u.a.m.)].

Metodele de determinare a maselor atomice s-au perfecționat de-a lungul timpului. Astăzi, determinarea se realizează cu mare exactitate cu ajutorul spectrometrului de masă, aparat a cărui funcționare se bazează, în principiu, pe faptul că mișcarea unei particule încărcate este deviată pe o traiectorie curbă de un câmp magnetic perpendicular pe direcția sa de mișcare, câmp ce focalizează particulele în puncte diferite. Particulele separate pe baza diferențelor de masă sunt colectate și măsurate, înregistrându-se spectrul de masă care dă informații referitoare la masele izotopice relative din probă, precum și la cantitatea de izotopi.

Atomul gram reprezintă cantitatea în grame dintr-un element egală numeric cu masa atomică a acestuia.

Atomii, având existență fizică definită, au masă proprie numită *masă atomică absolută.* Valoarea masei atomice absolute se stabilește raportând valoarea atomului gram la numărul de atomi dintr-un atom gram, care este

numărul lui Avogadro ($6,023x10^{23}$). Spre exemplu, pentru hidrogen, masa atomică absolută va fi $1,0078/6,023x10^{23}=1,673x10^{-24}$. Datorită valorii lor extrem de mici, masele atomice absolute nu pot fi utilizate în practică. Aceeaşi situaţie este şi în cazul atomilor şi moleculelor.

Masa moleculară reprezintă suma maselor atomice relative ale atomilor ce alcătuiesc molecula unei substanţe. Ca şi masa atomică, este o mărime relativă, adimensională.

Molecula gram (mol) reprezintă cantitatea de substanţă simplă sau compusă exprimată în grame, egală numeric cu masa moleculară. S-a determinat că un mol din orice substanţă conţine $6,023x10^{23}$ particule. Astfel, reluând exemplul hidrogenului, 1,0078g hidrogen conţin $6,023x10^{23}$ atomi de hidrogen. Dacă se consideră molecula de hidrogen care este diatomică, aceasta conţine 2 mol atomi de hidrogen. Un mol de hidrogen gazos are masa de 2,016g şi conţine $6,023x10^{23}$ molecule de hidrogen. Noţiunea de mol se referă şi la alte tipuri de particule:

Mol atomic – echivalent cu atomul gram

Mol molecular – echivalent cu molecula gram

Mol ionic – echivalent cu ionul gram

Mol electronic – echivalent cu electronul gram

Se poate afirma, prin urmare, că molul reprezintă masa a $6,023x10^{23}$ particule (atomi, molecule, ioni sau electroni).

Ca şi masa atomică absolută, masa moleculară absolută are valori extrem de mici şi se determină prin împărţirea moleculei gram la numărul lui Avogadro.

Numărul asociat unei măsurători se obţine prin utilizarea unor dispozitive sau aparate. Toate măsurătorile conţin un anumit grad de incertitudine datorat, pe de o parte, erorilor umane şi pe de altă parte, limitelor aparatelor utilizate.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Gradul de incertitudine, la rândul său, este apreciat prin acuratețe (apropierea valorilor determinate experimental de valoarea adevărată) și precizie (apropierea valorilor experimentale unele de altele, în cazul unor determinări repetate).

Erorile pot fi sistematice sau întâmplătoare. Erorile sistematice sunt erori într-o singură direcție, în plus sau în minus, și pot fi corectate printr-o atentă calibrare a aparaturii, prin utilizarea de probe de control sau probe în alb. Erorile întâmplătoare sunt erori în orice direcție și pot fi corectate prin aplicarea calculului statistic.

1.3. Materia și substanțele chimice

În mod obișnuit, materia este definită ca substanța din care sunt alcătuite obiectele fizice. Materia ocupă spațiu și are masă, reprezentând universul observabil. În conformitate cu teoria relativității, nu există diferență între materie și energie, deoarece acestea se pot transforma una în cealaltă. Din punct de vedere filozofic, materia reprezintă substratul fără formă al tuturor lucrurilor care există numai potențial și din care este produsă realitatea. În sensul conținutului, termenul de materie este utilizat în contrast cu forma.

Materia poate exista în trei stări de agregare: gazoasă, lichidă și solidă.

Gazele se caracterizează prin aceea că nu au volum și formă proprii, ocupând întreg volumul și luând forma recipientului în care se află. Gazele pot fi comprimate sau se pot dilata pentru a ocupa diferite volume.

Lichidele au volum propriu, dar nu au formă specifică, motiv pentru care iau forma vaselor în care sunt depozitate. Lichidele nu suportă comprimări avansate.

BCU "IOAN CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Solidele sunt rigide, au formă şi volum definite şi nu suportă compresiuni apreciabile.

Substanţele lichide şi solide sunt mult mai dense decât substanţele gazoase. În cele mai multe cazuri, o substanţă în stare lichidă este mai puţin densă decât în stare solidă. O excepţie de la această regulă este apa; apa în stare solidă are densitatea mai mică decât apa în stare lichidă.

Chimia operează asupra compoziţiei, proprietăţilor şi comportării materiei şi se ocupă cu studiul unor specii materiale bine definite din punct de vedere structural, denumite *substanţe chimice.*

Substanţele chimice (combinaţii chimice, compuşi chimici) reprezintă compuşi a căror compoziţie şi structură sunt constante şi invariabile (Albu, et al., 1974), fiind alcătuite din elemente chimice combinate în rapoarte de masă bine definite. Ele capătă proprietăţi diferite de ale fiecărui element component în parte iar elementele, la rândul lor, îşi pierd proprietăţile caracteristice.

Substanţele chimice se deosebesc între ele prin proprietăţi care reprezintă acele caracteristici ale substanţei ce servesc pentru a o identifica şi a o diferenţia de alte substanţe. Aceste proprietăţi pot fi cuprinse în două categorii generale:

- proprietăţi fizice
- proprietăţi chimice

Acele proprietăţi care descriu substanţa însăşi, dar nu implică transformări prin reacţii chimice, se numesc *proprietăţi fizice* (culoare, miros, gust, densitate, temperatură de topire, temperatură de fierbere, compresibilitate etc).

Modurile caracteristice în care o substanţă participă la reacţii chimice în urma cărora îşi schimbă compoziţia sunt denumite *proprietăţi chimice.*

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cele mai utilizate proprietăţi pentru identificarea unei substanţe sunt acelea care pot fi măsurate şi exprimate numeric. Substanţele pot suferi schimbări ale proprietăţilor, aceste modificări putând fi clasificate la rândul lor în:

- modificări fizice
- modificări chimice

Modificările fizice, cum ar fi modificările de stare (tăierea, spargerea, topirea, trecerea substanţelor solide în stare lichidă sau gazoasă), reprezintă schimbări ale aspectului fizic care nu afectează identitatea.

Modificările chimice, cunoscute şi sub numele de reacţii chimice, reprezintă transformarea unor substanţe în alte substanţe, diferite din punct de vedere chimic.

Substanţele chimice pot fi simple şi compuse.

Substanţele simple sau elementare sunt acele substanţe care sunt formate din atomi ai aceluiaşi element şi nu pot fi descompuse prin mijloace chimice în substanţe mai simple (Cl_2, Br_2, H_2, O_2 etc.).

Substanţele compuse sunt alcătuite din atomi diferiţi şi pot fi transformate prin metode chimice în două sau mai multe substanţe simple. Elementele constitutive se află, din punct de vedere chimic, în proporţii de masă definite. Spre exemplu, apa pură este compusă din elementele hidrogen (H) şi oxigen (O) într-un raport de masă definit, 11% hidrogen şi 89% oxigen. Proprietăţile unei substanţe compuse pot diferi mult de proprietăţile elementelor din care este alcătuită (tabel III)

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel III. Proprietăți fizice ale apei și elementelor sale constitutive

Denumire	Formulă chimică	Densitate (g/cm^3)	Temperatură de topire (^oC)	Temperatură de fierbere (^oC)
Hidrogen	H_2	$0,0899x10^{-3}$	-259,2	-252,8
Oxigen	O_2	$1,429x10^{-3}$	-219	-183,0
Apă	H_2O	1	0	100

În general, substanțele chimice conțin mici cantități de substanțe străine, numite *impurități*. Separarea și purificarea substanțelor se realizează prin diferite metode, pe baza proprietăților diferite ale componenților și implică numai modificări fizice, cum ar fi: distilare (simplă sau fracționată), filtrare, cromatografie (metodă eficientă și rapidă bazată pe migrarea diferită a componenților unui amestec, pe baza unei repartiții multiple între două faze), recristalizare, sublimare, antrenare cu vapori, extracție etc.

O substanță pură trebuie să îndeplinească următoarele caracteristici:

- proprietăți fizice invariabile în condiții identice (temperatura de topire, temperatura de fierbere, densitatea, indicele de refracție, conductibilitate, constantă dielectrică, spectre optice);
- compoziție chimică bine determinată indiferent de procedeul de obținere;

Substanțele sunt răspândite în proporții diferite în scoarța terestră.

În natură, substanțele există sub formă de *amestecuri* de substanțe pure solide, lichide sau gazoase. Caracteristica principală a amestecurilor este aceea că au compoziție variabilă ce determină variația proprietăților lor fizice (densitate, temperatura de fierbere etc.). Fiecare substanță din amestec își păstrează

identitatea şi ca urmare proprietăţile, putând fi separată de celelalte prin metode fizice sau mecanice.

Amestecurile pot fi omogene şi heterogene.

Amestecurile omogene, care se numesc *soluţii,* sunt alcătuite din substanţe miscibile, fapt pentru care au aceeaşi compoziţie şi aceleaşi proprietăţi în toată masa (aerul - amestec omogen sau soluţie de gaze, vinul - soluţie lichidă complexă, aliajele - soluţii solide).

Amestecurile heterogene sunt alcătuite din substanţe nemiscibile şi, ca urmare, compoziţia şi proprietăţile lor nu sunt aceleaşi în toată masa amestecului (nisip în apă, praf suspendat în aer etc.).

Clasificarea substanţelor chimice este prezentată schematic în figura 1.

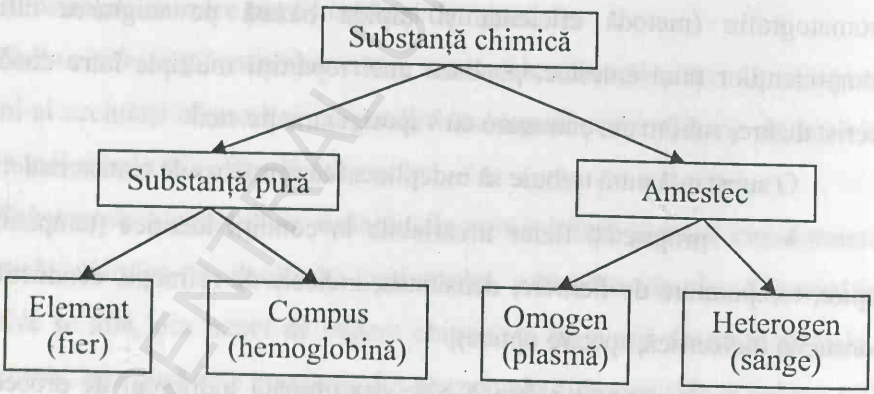


Figura 1. Clasificarea substanţelor chimice

1.4 Elemente chimice

Elementul chimic sau substanţa elementară reprezintă totalitatea atomilor care au acelaşi număr atomic (Z) (provine din cuvântul latinesc *elementum* care

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

înseamnă component al materiei). Elementele chimice se găsesc în natură sub cele trei stări de agregare:

- gazoasă - H, He, Ar, Ne, Kr, Xe, Rn, O, N, F, Cl;
- lichidă - Br, Hg;
- solidă - restul elementelor chimice din tabelul periodic.

Din cele 118 elemente descoperite până în prezent, 90 sunt *elemente chimice naturale*, identificate în natură, iar restul *elemente chimice artificiale*, obținute în laborator.

Elementele sunt cunoscute prin denumiri uzuale şi prin abrevieri care constau în simboluri unice, formate din una sau două litere alese pentru a reprezenta elementul respectiv. Simbolurile elementelor chimice sunt utilizate internațional. Ele au semnificație atât calitativă, cât şi cantitativă. De exemplu simbolul Na reprezintă, din punct de vedere calitativ, sodiul, iar cantitativ, un atom din respectivul element. Elementele chimice cele mai noi sunt cele cu numerele de ordine sau numerele atomice (Z) între 112 şi 118. Acestea sunt reprezentate prin simboluri temporare:

- elementul cu numărul atomic 112-*Uub*-ununbium
- elementul cu numărul atomic 113-*Uut*-ununtrium
- elementul cu numărul atomic 114-*Uuq*-ununquaternium
- elementul cu numărul atomic 115-*Uup*-ununpentium
- elementul cu numărul atomic 116-*Uuh*-ununhexium
- elementul cu numărul atomic 117-*Uus*-ununseptium
- elementul cu numărul atomic 118-*Uuo*-ununoctium

Elementele chimice reprezintă, în cea mai mare parte, amestecuri de atomi cu acelaşi număr atomic (*Z*), dar cu numere de masă (*A*) diferite.

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Speciile de atomi ai unui element care au acelaşi număr atomic, dar numere de masă diferite, se numesc *izotopi* şi ocupă acelaşi loc în sistemul periodic al elementelor (denumirea provine din cuvintele greceşti *isos* şi *topos*, care înseamnă acelaşi loc). Având acelaşi număr atomic, izotopii au proprietăţi aproape identice, deosebindu-se între ei prin numărul diferit de neutroni din nucleele lor atomice. Spre exemplu, hidrogenul din natură este alcătuit din atomi cu $Z=1$ dar cu numere de masă diferite, $A=1$, $A=2$ şi $A=3$. Izotopul hidrogenului cu $Z=1$, $A=1$ (^1_1H) este denumit *protiu* şi are nucleul alcătuit numai dintr-un proton; izotopul hidrogenului cu $Z=1$, $A=2$ (^2_1H) este denumit *deuteriu* şi are nucleul alcătuit dintr-un proton şi un neutron; izotopul hidrogenului cu $Z=1$, $A=3$ (^3_1H) este denumit *tritiu* şi are nucleul alcătuit dintr-un proton şi doi neutroni.

1.5. Reprezentarea substanţelor chimice

Compuşii chimici se reprezintă în scris prin *formule chimice* care, ca şi în cazul simbolurilor elementelor chimice, au semnificaţie calitativă şi cantitativă. Formula chimică poate fi brută, moleculară şi de structură.

Formula brută indică natura elementelor şi proporţia relativă între numărul atomilor elementelor componente. De exemplu, formula brută a apei oxigenate este $(H_1O_1)_n$.

Formula brută a unui compus chimic se stabileşte pe cale experimentală reprezentând preocuparea analizei chimice cantitative.

Formula moleculară indică tipul şi numărul de atomi de fiecare fel dintr-un compus chimic. Ea reprezintă un multiplu de numere întregi al formulei brute (se poate ca formula moleculară să coincidă cu formula brută). De exemplu, formula moleculară a apei oxigenate este $(H_1O_1)_2$.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Formula moleculară a unui compus chimic se stabileşte pe cale experimentală prin metodele analizei elementare (calitative şi cantitative) şi pe baza determinării masei moleculare a respectivului compus.

Formula structurală este o reprezentare simbolică a modului de legare a atomilor componenţi într-o moleculă indicând succesiunea legării lor precum şi locul pe care îl ocupă în moleculă o anumită particularitate structurală. Formula structurală se stabileşte prin metode fizice [analiză spectrală, spectrometrie în ultraviolet (UV), vizibil (V) şi infraroşu (IR), spectrometrie de masă, rezonanţă magnetică nucleară (RMN)], chimice sau fizico-chimice.

Analiza formulelor chimice a condus la ideea capacităţilor diferite de combinare a elementelor chimice, introducându-se noţiunea de *valenţă*.

Valenţa reprezintă capacitatea de combinare a unui element, exprimată prin numărul de legături simple pe care le poate forma atomul respectiv cu ceilalţi atomi sau prin numărul de electroni pe care un element îi cedează sau îi acceptă când reacţionează pentru a forma un compus. Atomii sunt denumiţi mono-, di-, tri-, tetravalenţi, după numărul legăturilor pe care le formează.

Valenţa multor elemente este determinată de abilitatea lor de a se combina cu hidrogenul sau de a-l înlocui din diferiţi compuşi. Spre exemplu, un atom de oxigen se combină cu doi atomi de hidrogen pentru a forma molecula de apă, astfel valenţa oxigenului este doi. În mod similar, clorul acceptă un electron în combinaţie cu atomul de hidrogen, conducând la obţinerea acidului clorhidric astfel, valenţa clorului este unu. Zincul nu se combină cu hidrogenul, dar îl înlocuieşte în compuşii săi. Într-o reacţie de înlocuire tipică, zincul înlocuieşte doi atomi de hidrogen, astfel încât zincul are valenţa doi:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

BCU MIHAI EMINESCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În legătură cu valența, se definesc *electronii de valență* ca fiind electronii care pot participa la realizarea legăturilor chimice cu alți atomi.

Utilizarea conceptului de valență nu este întotdeauna satisfăcătoare. Multe dintre elemente au valențe multiple. Spre exemplu sulful are, în mod obișnuit, valența doi (H_2S). În anumiți compuși, acest element prezintă valența patru (SF_4) sau chiar șase (SF_6). De asemenea, utilizarea noțiunii de valență se dovedește nesatisfăcătoare în cazul combinațiilor complexe. Toate acestea reprezintă motive pentru care termenul de valență a fost înlocuit cu noțiunea de *stare de oxidare* sau *număr de oxidare.*

Starea de oxidare este un număr atribuit unui element dintr-un compus, ținând cont de anumite reguli:

- numărul de oxidare al oricărui element în stare necombinată sau substanță elementară este zero (de exemplu, în molecula de oxigen numărul de oxidare al fiecărui atom este zero, adică O_2^0);
- numărul de oxidare al oxigenului, în cei mai mulți compuși, este –2; excepții sunt peroxizii, superoxizii și combinațiile cu elemente mai electronegative, cazuri în care oxigenul are numărul de oxidare –1;
- numărul de oxidare al hidrogenului este în general +1, excepții fiind cazurile în care este legat de un metal ca ion negativ (hidruri metalice - NaH, LiH, CaH_2 etc.) când starea de oxidare a hidrogenului este +1;
- metalele alcaline au numărul de oxidare +1 (Li, Na, K, Rb, Cs);
- metalele alcalino-pământoase au numărul de oxidare +2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba);
- numărul de oxidare al aluminiului este întotdeauna +3;
- halogenii, cu excepția situațiilor când formează compuși unul cu celălalt sau cu oxigenul, au numărul de oxidare –1 față de hidrogen;

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- numărul de oxidare al ionilor monoatomici este egal cu sarcina ionilor respectivi (Zn^{2+} are numărul de oxidare +2, Br^- are numărul de oxidare –1 etc.);
- într-un ion poliatomic, suma algebrică a numerelor de oxidare a elementelor trebuie să fie egală cu sarcina efectivă a ionului [în ionul biatomic hidroxid (OH^-), suma algebrică a numerelor de oxidare a elementelor este (-2) + (+1) = -1, valoare egală cu sarcina ionului hidroxid);
- într-o moleculă neutră suma stărilor de oxidare este zero.

Numărul de oxidare este o aproximare conceptuală convenabilă pentru situațiile când se lucrează cu reacții electrochimice complexe.

1.6. Legi fundamentale ale chimiei

Legile care guvernează procesele chimice pot fi împărțite în:

- legi ponderale – se referă la masele substanțelor care participă la reacții chimice (*legea conservării masei, legea proporțiilor definite sau constante, legea proporțiilor multiple, legea proporțiilor echivalente)*;
- legi volumetrice – se referă la relațiile care se stabilesc între volumele de gaze implicate în reacții chimice și diferite proprietăți ale gazelor (*legea Boyle-Mariotte, legea lui Charles, legea Gay-Lussac, legea lui Avogadro*).

1.6.1. *Legea conservării masei*

Legea generală a chimiei este *legea conservării masei*, descoperită și formulată de chimistul francez Antoine Lavoisier. Diferitele reacții studiate au condus la un enunț al legii care a căpătat diferite formulări dintre care cea mai

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

adecvată este: *masa unui sistem chimic care evoluează rămâne constantă.* Se poate spune prin urmare că suma maselor reactanților și produșilor dintr-o reacție chimică, într-un sistem închis, este constantă. Un sistem închis nu face schimb de masă și energie cu mediul înconjurător. Acest enunț al legii conservării maselor este valabil pentru reacțiile chimice obișnuite, în care variația de masă are valori foarte mici, valori ce nu pot fi măsurate nici cu cele mai sensibile balanțe. Există reacții chimice (reacții nucleare) care se desfășoară cu micșorarea considerabilă a masei reactanților.

Teoria relativității a lui Einstein stabilește relația dintre masă și energie:

$$E = mc^2$$

în care:

E = energia, în ergi

m = masa, în grame

c =viteza luminii în vid, în cm/s

Diferențiind această relație, rezultă că orice variație de energie determină o variație de masă

$$dE = c^2dm$$

Dacă luăm în considerare aceste ultime observații, legea conservării masei se poate enunța astfel: suma maselor reactanților este egală cu suma maselor produșilor de reacție plus deficitul de masă dat de formula lui Einstein ($dm = dE/c^2$).

Conversia unui tip de materie este întotdeauna însoțită de conversia unei forme de energie. În mod obișnuit, este implicată energia calorică, dar mai poate fi vorba de implicarea energiei luminoase sau electrice. Desigur că multe transformări ale energiei nu implică modificări chimice. Legea conservării energiei statutează că *energia nu poate fi creată sau distrusă, dar se poate*

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

transforma dintr-o formă în alta. Cantitatea totală de materie şi energie disponibilă în univers are un nivel constant, niciodată mai mult sau mai puţin.

Legea conservării masei a reprezentat baza dezvoltării chimiei în secolul al XIX-lea.

1.6.2. *Legea proporţiilor definite*

După anul 1800, prin experimentele lor, chimiştii au studiat reacţiile chimice, în scopul de a determina compoziţia diferitelor substanţe chimice. Chimistul francez Joseph Proust a arătat că un compus dat conţine întotdeauna exact aceeaşi proporţie de elemente considerată în termeni de greutate. Principiul constanţei compoziţiei compuşilor, denumit iniţial legea lui Proust, este cunoscut ca *legea proporţiilor definite sau constante* şi se referă la procesul combinării a două elemente sau în general la orice transformare chimică.

Elementele şi substanţele chimice reacţionează între ele în raporturi de combinare bine definite, ceea ce înseamnă că, indiferent de calea pe care se obţine un compus, precum şi de proporţia reactanţilor, compusul respectiv are întotdeauna aceeaşi compoziţie. Spre exemplu, apa poate rezulta în urma unor reacţii diferite:

- sinteză din elemente

  $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

- descompunerea apei oxigenate

  $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$

- reacţii de neutralizare

  $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În toate aceste cazuri, raportul masic de combinare a H şi O este acelaşi, 2/16, sau, simplificând, 1/8. Prin urmare, un gram de hidrogen se combină cu opt grame de oxigen, pentru a forma nouă grame de apă. Dacă unul din reactanţi este în cantitate mai mare, excesul rămâne necombinat.

Legea proporţiilor definite sau constante se aplică numai în cazul compuşilor stoechiometrici (care au o compoziţie constantă). Din această lege derivă noţiunea de echivalent chimic.

1.6.2.1. *Echivalent chimic*

Echivalentul chimic reprezintă cantitatea dintr-un element sau dintr-o substanţă compusă care se poate combina cu 1g de hidrogen sau cu 8g de oxigen sau care poate înlocui cantităţile menţionate din aceste elemente în oricare dintre compuşii lor (Albu et al.).

Echivalentul gram sau *valul* reprezintă cantitatea dintr-un element chimic sau dintr-o substanţă compusă, numeric egală cu echivalentul chimic respectiv, măsurată în grame.

Pentru *elemente*, echivalentul chimic este raportul dintre masa atomică a elementului respectiv şi valenţa sa:

$$E=A/n$$

în care: A = masa atomică a elementului;

n = valenţa elementului.

Spre exemplu echivalentul chimic al sodiului este 23 ($E_{Na}=23/1=23$), echivalentul chimic al aluminiului este 9 ($E_{Al}=27/3=9$) etc.

Dacă un element funcţionează în mai multe stări de valenţă, el are mai mulţi echivalenţi chimici. De ex: $E_{Fe\,(II)}=56/2=28$ iar $E_{Fe(\,III)}=56/3=18,6$

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Pentru *substanțele chimice*, echivalentul chimic se calculează în funcție de natura substanței, pe de o parte, și de tipul reacției la care participă aceasta, pe de altă parte.

În *reacțiile de neutralizare:*

- pentru acizi echivalentul chimic se calculează prin raportul dintre masa moleculară a acidului (M) și numărul de atomi de hidrogen ionizabili (protoni, H^+):

$$E_{acid}=M/nr.\ H^+$$

De exemplu, echivalentul chimic al acidului acetic este 60 ($E_{CH3COOH}=60/1=60$), echivalentul chimic al acidului sulfuric este 49 ($E_{H2SO4}=98/2=49$), echivalentul chimic al acidului fosforic este 41,7 ($E_{H3PO4}=125/3=41,7$) etc.

- pentru baze, echivalentul chimic se calculează prin raportul dintre masa moleculară a bazei (M) și numărul grupelor hidroxil ionizabile (OH^-):

$$E_{bază}=M/nr.\ OH^-$$

De exemplu, echivalentul chimic al hidroxidului de sodiu este 40 ($E_{NaOH}=40/1=40$), echivalentul chimic al hidroxidului de calciu este 37 ($E_{Ca(OH)2}=74/2=37$) etc.

În cazul *sărurilor* echivalentul chimic se calculează de la caz la caz, în funcție de starea de oxidare:

- când substanța *nu participă la reacții de oxido-reducere*, caz în care nu se modifică starea de oxidare, echivalentul chimic se calculează prin raportul dintre masa moleculară a sării (M) și numărul de echivalenți de metal din sare (care este egal cu produsul dintre numărul atomilor de metal și valența metalului)

$$E_{sare}= M/nr.\ echiv.\ metal$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spre exemplu, echivalentul chimic al fosfatului disodic este 71 ($E_{Na2HPO4}$=M/2x1=142/2=71), echivalentul chimic al sulfatului de aluminiu este 57 ($E_{Al2\,(SO4)3}$=M/2x3=346/6=57) etc.

- când substanța *participă la reacții de oxido-reducere* echivalentul chimic se calculează prin raportul dintre masa moleculară a substanței (M) și diferența dintre stările de oxidare ale elementului implicat, adică numărul de electroni cedați sau acceptați în reacțiile de oxido-reducere considerate.

$$E_{sare\ (reacții\ redox)} = M/nr.\ e^-$$

De exemplu, în cazul reacției de oxidare a permanganatului de potasiu în mediu acid, manganul se reduce trecând de la starea de oxidare +7 la starea de oxidare +2:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$$

$$Mn^{VII+}O_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$O^{2-} \rightarrow O^0 + 2e^-$$

Echivalenții chimici sunt folosiți în calculele stoechiometrice din analiza cantitativă.

1.6.3. *Legea proporțiilor multiple*

Prin combinarea a două elemente se pot obține una sau mai multe substanțe compuse. În anul 1803, profesorul englez John Dalton a formulat *legea proporțiilor multiple. Când, prin combinarea a două elemente, rezultă o serie de compuși, raporturile de masă diferite corespund întotdeauna unor numere întregi și mici.* Altfel spus, când o cantitate constantă dintr-un element I se combină cu diferite cantități notate x_1, x_2, x_3,……,x_n dintr-un alt element II, cantitățile x_2, x_3,……,x_n sunt multipli întregi ai cantității x_1.

BCU "I. CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spre exemplu, în cazul oxizilor de azot raporturile de combinare între azot (I) şi oxigen (II) sunt:

Protoxidul de azot N_2O.....14: 8 (x_1)

Oxidul de azot NO.....14:16 (x_2)

Trioxidul de diazot N_2O_3.....14:24 (x_3)

Tetroxidul de diazot N_2O_4.....14:32 (x_4)

Pentoxidul de diazot N_2O_5.....14:40 (x_5)

1.6.4. *Legea proporţiilor echivalente*

În anul 1792, în urma studiilor efectuate asupra rapoartelor de combinare ale diferiţilor compuşi, Richter formulează legea proporţiilor echivalente sau reciproce. Această lege statutează că *proporţiile în care masele a două sau mai multe elemente diferite, care se combină fiecare în parte cu o greutate definită a unui alt element, vor trebui să fie aceleaşi sau multipli întregi ai proporţiilor greutăţilor elementelor diferite când acestea se combină între ele.*

S-au efectuat comparaţii ponderale între substanţe simple care se combină între ele, pe de o parte, şi cu o aceeaşi cantitate din altă substanţă simplă, pe de altă parte. Dacă se consideră două substanţe simple, ale căror mase se notează cu a şi b, raportul lor de combinare este a:b. Dacă aceleaşi două substanţe simple se combină în cantităţi notate cu a' şi b' cu o cantitate definită dintr-o a treia substanţă simplă, rezultă că raportul a:b/a':b' este un raport de numere întregi şi mici.

Spre exemplu carbonul şi hidrogenul se combină cu oxigenul separat pentru a forma dioxidul de carbon şi respectiv apa. În dioxidul de carbon, 12g de C se combină cu 32g de oxigen. În apă, 2g de hidrogen se combină cu 16g de

BUAS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

oxigen. O aceeaşi cantitate de oxigen, 32g, se combină, prin urmare, cu 12g de C şi 4g de hidrogen. Rezultă, conform legii enunţate, că la combinarea carbonului cu hidrogenul raportul de combinare va trebui să fie de 12:4. În metan, constatăm existenţa raportului conform cu legea proporţiilor echivalente sau reciproce de 12:4.

Din consideraţiile de mai sus se deduce legea echivalenţilor, conform căreia *reacţiile chimice au loc de la echivalent la echivalent.* Substanţele simple sau compuse reacţionează între ele în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor chimici. Dacă se consideră două substanţe ai căror echivalenţi sunt E_1 şi E_2 şi ale căror mase sunt m_1 şi m_2, se poate scrie relaţia care defineşte legea echivalenţilor:

$$E_1/E_2 = m_1/m_2$$

1.6.5. *Legea lui Avogadro*

În anul 1811, Amedeo Avogadro, fizician şi chimist italian, emite o ipoteză în conformitate cu care *volume egale de gaze ideale sau perfecte, diferite în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune, conţin acelaşi număr de molecule.* Prin urmare numărul de molecule dintr-un volum specific de gaz este independent de mărimea sau masa moleculelor de gaz. Matematic, legea lui Avogadro se poate exprima prin relaţia:

$$V/n=\text{const.}$$

în care: V_0 = volumul de gaz;

n = numărul de moli.

Cu ajutorul legii lui Avogadro s-a putut calcula volumul unui mol (moleculă gram) de gaz. Volumul ocupat de un mol de gaz în condiţii normale (0°C şi 1 atm=760 mm col. Hg) este de 22,41 l sau 22,41 dm^3 (volum molar).

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Numărul lui Avogadro este o constantă universală de cea mai mare însemnătate şi reprezintă numărul de molecule conţinute în 22,41 l din orice gaz, în condiţii normale de temperatură şi presiune. Prin generalizare, numărul lui Avogadro reprezintă numărul de particule (atomi, ioni, molecule etc.) care se găsesc într-o cantitate echivalentă (atom-gram, ion-gram, moleculă-gram) de substanţă, indiferent de starea de agregare şi are valoarea aproximativă 6,023 x 10^{23} particule/mol.

Avogadro a introdus în chimie noţiunea de moleculă şi a demonstrat că elementele în stare gazoasă au moleculele alcătuite din doi atomi.

1.7. Legile gazelor

1.7.1. *Legea Boyle-Mariotte*

Legea a fost descoperită de filozoful naturalist irlandez Robert Boyle, în anul 1662. Independent, în anul 1676, fizicianul francez Edme Mariotte descoperă aceeaşi lege, motiv pentru care mai este cunoscută şi sub numele de legea Boyle-Mariotte.

În conformitate cu acestă lege, *la temperatură constantă, volumul unei mase de gaz ideal variază invers proporţional cu presiunea sub care se află gazul* (moleculele unui gaz ideal posedă masă, au dimensiuni neglijabile, se află în mişcare haotică, interacţionează între ele numai în momentul ciocnirilor, sunt perfect elastice, mişcarea lor nu este influenţată de forţe de atracţie sau de respingere reciprocă) (Rişavi et Ionescu, 1974). Matematic, legea se poate exprima prin următoarea relaţie:

$$V_0/V_1=p_1/p_0$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care: V_0 = volumul inițial al gazului;

V_1 = volumul final al gazului;

p_1 = presiunea inițială a gazului;

p_2 = presiunea finală a gazului.

Relația poate fi scrisă și sub forma:

$$V_0p_o=V_1p_1=V_2p_2=\text{const.}$$

sau, în general:

$$pV=\text{const.}$$

Ultima reprezentare matematică conduce la o altă formulare a legii Boyle-Mariotte, conform căreia, *la temperatură constantă produsul dintre presiune și volumul unei mase de gaz ideal este constant.*

1.7.2. *Legea lui Charles*

Această lege a fost enunțată în anul 1787 de Jackues Charles și publicată în anul 1802 de Joseph Louis Gay-Lussac. Legea statutează că, *la volum constant, presiunea unui gaz variază proporțional cu temperatura absolută.* Relația matematică este:

$$p/p_0=T/T_0$$

în care: p_0 = presiunea inițială a gazului;

p = presiunea finală a gazului;

T_0 = temperatura absolută inițială a gazului;

T = temperatura absolută finală a gazului.

BCU "ALECU RUSSO" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1.7.3. *Legea Gay-Lussac*

Această lege se referă la combinarea elementelor în stare gazoasă şi a fost descoperită de chimistul francez Gay Lussac în anul 1809.

Legea se poate enunța astfel: *la presiune constantă, volumul ocupat de o masă de gaz ideal variază proporțional cu temperatura absolută.* Matematic, acest enunț se reprezintă prin relația următoare:

$$V/V_0=T/T_0$$

în care: V_0 = volumul inițial al gazului;

V = volumul final al gazului;

T_0 = temperatura absolută inițială a gazului

T = temperatura absolută finală a gazului

Formularea actuală a legii este că *la presiune constantă, între volumele gazelor care reacționează şi volumele gazelor care rezultă există un raport de numere întregi şi mici.*

1.7.4. Legea generală a gazelor perfecte

Legile lui Boyle, Charles şi Gay-Lussac, în combinație cu legea lui Avogadro, pot fi generalizate prin legea gazelor perfecte, care se referă la transformarea cea mai generală a unui gaz ideal. Aceasta se petrece atunci când toți parametrii de stare, adică volumul, presiunea şi temperatura, variază. Ecuația de stare a gazelor ideale este:

$$pV/T = p_0V_0/T_0 = \text{const.}$$

Această ecuație exprimă faptul că produsul dintre presiunea şi volumul unui gaz, raportat la temperatura absolută, este constant. Pentru o anumită

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

cantitate de gaz, raportul p_0V_0/T_0 este constant şi se notează cu R. Simbolul R reprezintă constanta universală a gazelor (notație în onoarea fizicianului francez Regnault) a cărei valoare este:

$$R = 0{,}082 \text{ l·atm/K}$$

În condițiile în care volumul de gaz este ocupat de n molecule-gram de gaz, ecuația de stare a gazelor perfecte se poate scrie ca fiind:

$$pV=nRT$$

Dacă se ține cont de faptul că numărul de molecule gram (n) este egal cu raportul dintre masa gazului (m) şi masa sa moleculară (M) rezultă că, în condițiile în care se cunosc celelalte date, se poate determina masa moleculară a gazului:

$$M=mRT/pV$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. II. TEORIA ATOMICĂ A MATERIEI

Observațiile macroscopice realizate de chimişti încearcă să explice proprietățile fundamentale ale materiei la nivelul moleculelor şi atomilor, adică la nivel microscopic. Modul în care anumite substanțe reacționează, precum şi calea prin care se desfăşoară reacțiile chimice, sunt consecințe ale structurii atomice.

2.1. Structura atomului

Atomul (*atomos* în limba greacă înseamnă indivizibil) reprezintă cea mai mică particulă a unui element, care nu poate fi divizată prin metode fizice şi chimice obişnuite, şi care păstrează toate proprietățile chimice ale elementului respectiv. Masa unui atom este extrem de mică (unitatea atomică de masă este egală cu $1{,}66054 \times 10^{-24}$g) ca de altfel şi dimensiunea sa. Diametrele atomilor se situează între 1×10^{-10}m şi 5×10^{-10}m, motiv pentru care a fost introdusă o unitate convențională de măsură a distanțelor atomice denumită angstrom ($1Å=1 \times 10^{-10}$m).

Cercetările efectuate la începutul secolului XX (studiul razelor catodice care iau naştere în urma descărcărilor electrice în gaze rarefiate, descoperirea razelor Röntgen, studiul radioactivității naturale, izotopia) au arătat că atomul este o formațiune complexă, alcătuită dintr-un nucleu central dens, încărcat pozitiv, în jurul căruia gravitează un număr de electroni încărcați negativ. În nucleu este concentrată sarcina pozitivă şi aproape toată masa atomului. Nucleul este alcătuit din particule elementare numite *nucleoni*. Cei mai importanți nucleoni sunt *protonii* şi *neutronii*.

Masa protonului (1,0073 u.a.m.) şi masa neutronului (1,0087 u.a.m.) sunt aproape identice, iar masa electronului are o valoare mult mai mică

BUJ INSTITUTE LIBRARY

(aproximativ 1/1800). În general, numărul de protoni este egal cu numărul de neutroni, dar sunt şi cazuri în care atomii conţin un număr de neutroni diferit de cel de protoni (izotopi).

Protonii sunt particule subatomice încărcate pozitiv, iar neutronii sunt neutri din punct de vedere electric. Deoarece atomii au un număr de protoni egal cu numărul de electroni (ale căror sarcini electrice sunt egale în valoare absolută dar de semn contrar) ei sunt neutri din punct de vedere electric. Forţa de atracţie dintre electroni şi protoni, în cazul unor atomi diferiţi, stă la baza multor proprietăţi ale atomilor, iar electronii au un rol major în desfăşurarea reacţiilor chimice. Suma protonilor (p) din nucleu se numeşte *număr atomic* (Z).

$$Z = p$$

Suma protonilor şi neutronilor (n) din nucleu se numeşte *număr de masă* (A).

$$A = p+n$$

Cel mai simplu atom este atomul de hidrogen. Acesta este alcătuit dintr-un nucleu încărcat pozitiv (compus dintr-un proton şi un neutron) şi un electron încărcat negativ, care se roteşte în jurul nucleului pe o orbită închisă. Cel mai mare atom din natură este atomul de uraniu (U) care este alcătuit dintr-un nucleu cu 92 protoni şi 146 neutroni, nucleu în jurul căruia gravitează 92 electroni.

Înainte de anul 1961, se acceptau ca particulele subatomice doar electronii, protonii şi neutronii. Astăzi, se cunoaşte că există şi particule de dimensiuni mai mici. În funcţie de comportarea lor, particulele se clasifică în fermioni şi bosoni. Fermionii cuprind leptonii (particule uşoare) şi barionii (particule grele). În categoria leptonilor intră electronii, miuonii, neutrinii şi antiparticulele lor. Dintre barioni fac parte nucleonii (protonul şi neutronul) şi hiperonii. Bosonii cuprind fotonul şi mezonii (mezonii π-pionii şi mezonii K-kaonii). O categorie aparte de particule sunt cele denumite impropriu rezonanţe

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(η, ω şi ρ), cu un timp de viaţă extrem de scurt (de ordinul 10^{-23}s) (Dima et al., 1972). Protonii şi neutronii sunt constituiţi din particule mai mici numite quarci. Protonul este format din doi quarci „up" şi un quarc „down", iar neutronul este format din doi quarci „down" şi un quarc „up".

Atomii pot exista în stare liberă sau în combinaţie cu alţi atomi identici sau diferiţi, alcătuind molecule.

Pentru a explica proprietăţile constatate experimental ale atomilor s-a dezvoltat teoria structurii atomului elaborându-se mai multe modele.

2.2. Modele atomice

Modelele atomice reprezintă concepte prin care autorii care le propun încearcă să explice proprietăţile atomilor. Au fost propuse mai multe modele atomice, care s-au perfecţionat de-a lungul timpului. Modelele pot fi împărţite în modele atomice precuantice şi modele atomice cuantice.

2.2.1. *Modele atomice precuantice*

Modelul atomic Thomson sau modelul atomic static a fost elaborat în anul 1898 de către J. J. Thomson. În conformitate cu acest model, atomul are formă sferică. Sarcina electrică pozitivă este uniform distribuită în tot volumul său, iar electronul, încărcat negativ, oscilează în interiorul atomului, datorită câmpului electric care se creează. Acest model nu poate să explice fenomene importante, cum ar fi structura de linii a spectrelor atomilor.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Modelul atomic Rutherford sau modelul planetar (prin analogie cu sistemul solar, nucleul este asemănat Soarelui, iar electronii, planetelor care gravitează în jurul acestuia), a fost elaborat în anul 1911 de către Ernest Rutherford şi propune o structură planetară pentru atom. În conformitate cu această teorie, atomii constau dintr-un nucleu central mic (10^{-15}m), dens, încărcat pozitiv, înconjurat de electroni încărcaţi negativ care se mişcă pe orbite circulare (diametrul de 10^{-10}m). Ideea existenţei nucleului central, în care este concentrată aproape toată masa atomului şi sarcina pozitivă, a fost preluată de modelele atomice ulterioare.

Acest model este în contradicţie cu electrodinamica clasică. Dacă se consideră exemplul atomului de hidrogen, care constă dintr-un nucleu şi un electron, cele două particule încărcate cu sarcini diferite ar trebui să se atragă una pe cealaltă prin forţe coulombiene, într-un mod asemănător cu cel în care soarele atrage pământul prin forţa gravitaţională. Ca urmare, electronul, în mişcarea sa în jurul nucleului, emite radiaţii, pierde continuu energie prin radiaţii electromagnetice, în conformitate cu teoria electromagnetismului, iar traiectoria sa devine o spirală, care ar conduce la căderea electronului pe nucleu şi distrugerea acestuia din urmă.

Datele experimentale nu au confirmat această comportare, deoarece electronii nu emit radiaţii spontan şi continuu, ci numai atunci când sunt excitaţi şi numai la anumite frecvenţe. Cu toate acestea, modelul Rutherford este un instrument util în explicarea anumitor tipuri de fenomene chimice în sens calitativ.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.2.2. *Modele atomice cuantice*

Modelul atomic Bohr a fost enunțat în anul 1913 de Niels Bohr. Acest prim model cuantic are la bază concepția nucleară a atomului, elaborată de Rutherford, și concepția cuantică asupra emisiei radiației electromagnetice, elaborată de Max Planck.

Prin experimentele sale, Bohr a încercat să găsească explicații pentru faptul că electronii, în mișcarea lor, nu cad pe nucleul situat în centrul modelului, precum și pentru liniile spectrale pe care le-a observat atunci când atomii sunt excitați într-un tub cu descărcare în gaz (a observat că fiecare element produce propriul său set de linii spectrale).

Teoria lui Bohr propune un model de tip „planetar" privind modul în care electronii se mișcă în jurul nucleului, presupunând că:

- în stare staționară (stare bine determinată în care atomii sau sistemele atomice se pot găsi timp îndelungat), electronii se mișcă pe orbite specifice presupuse circulare, permise, care au energii restricționate la anumite valori, adică sunt cuantificate. Energiile exacte ale orbitelor permise depind de atomul studiat. În mișcarea pe orbitele permise, electronii nu emit și nu absorb energie. Electronul se menține pe orbită datorită compensării forței centrifuge cu forța de atracție coulombiană.
- când un electron face un salt de pe o orbită pe alta, nu se aplică legile mecanicii clasice. Diferența de energie dintre orbita cu rază mai mare și cea cu raza mai mică este cedată sau acceptată prin intermediul unei singure cuante de energie. Aceasta va avea o frecvență direct proporțională cu diferența de energie dintre cei doi orbitali:

$$\Delta E = h\nu$$

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

$$\nu = \Delta E/h$$

unde: ν = frecvența radiației emise;

ΔE = diferența de energie dintre cei doi orbitali;

h = constantă de proporționalitate, cunoscută sub numele de constanta lui Plank ($6{,}6256 \cdot 10^{-34}$ J·s).

Diferența de energie este pozitivă când un electron face saltul de pe o orbită inferioară pe una superioară, fenomen care se petrece cu absorbție de energie, și este negativă când un electron trece într-o stare energetică mai joasă (de pe un orbital superior pe unul inferior), prin emiterea de energie radiantă.

Nivelurile energetice spectrale corespund, conform teoriei lui Bohr, energiei electronului care se mișcă pe orbite cu raze din ce în ce mai mari.

În mișcarea sa pe orbite circulare, electronul are un moment cinetic (cantitatea de mișcare x raza orbitei). Pentru o particulă de masă *m*, care se rotește cu viteza *v*, pe o traiectorie circulară (orbită) cu rază *r*, momentul cinetic *L* este:

$$L = mvr$$

Pentru întreaga orbită circulară valoarea devine:

$$L = 2\pi mvr$$

- în conformitate cu postulatul lui Bohr, sunt permise numai acele orbite ale căror momente cinetice sunt multipli ai constantei lui Plank:

$$L = nh$$

în care n = 1, 2, 3,.....,n și este denumit *număr cuantic principal*, număr care este atribuit fiecărui nivel energetic. Numărul cuantic principal indică, prin urmare, rangul orbitei.

$$2\pi mvr = n\,h, \text{ sau}$$

$$mvr = n\,h/2\pi$$

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Definind $\hbar = h/2\pi$ drept *constantă redusă a lui Plank* sau *cuantă de acțiune* se poate scrie:

$$mvr = n\,\hbar$$

Momentul cinetic al electronilor trebuie să fie un număr întreg de cuante de acțiune și, prin urmare, o mărime cuantificabilă.

Cea mai mică valoare a numărului cuantic principal n este unu. Această valoare corespunde celei mai mici raze posibile, cunoscută sub numele de *raza Bohr* (0.0529nm), și explică de ce electronul, în mișcarea sa, nu cade pe nucleu și ca urmare atomii sunt stabili.

Prin intermediul modelului său, Bohr nu a găsit explicații pentru alți atomi decât pentru atomul de hidrogen și ionii hidrogenoizi (He^{+}, Li^{+2}, Be^{+3}, etc, adică ionii care au un singur electron în câmpul de sarcină efectivă al nucleului) și nu a găsit motivul pentru care energia este cuantificată. Conceptul său legat de mișcarea electronilor pe orbitali ficși a fost abandonat mai târziu.

Modelul atomic Sommerfeld

Acest al doilea model atomic cuantic reprezintă o dezvoltare a modelului atomic Bohr și a fost realizat în anul 1915 de către Sommerfeld.

Analizând la spectrograf (aparat destinat înregistrării fotografice a spectrelor) spectrul atomului de hidrogen, Sommerfeld constată că fiecare linie spectrală este formată din mai multe linii foarte apropiate. Aceasta dovedește că în atom există mai multe nivele energetice decât cele prevăzute de teoria lui Bohr și că numărul cuantic principal nu este suficient pentru explicarea complexității spectrale.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Sommerfeld a încercat să explice structura fină a liniilor spectrale, admițând că electronul parcurge în jurul nucleului nu numai traiectorii circulare, ci și traiectorii eliptice.

În cazul în care electronul (e^-) se deplasează pe o orbită circulară, staționară, variază numai poziția sa în raport cu nucleul, care este dată de variația unghiului φ (fig. 2).

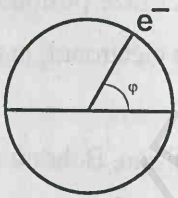


Figura 2. Reprezentarea deplasării unui electron pe o orbită circulară

În această situație regula de cuantificare este:

$$\int_0^{2\pi} mvrd\varphi = nh$$

unde: dφ = variația unghiului φ.

Când deplasarea electronului se face pe o orbită eliptică permisă, în jurul nucleului situat în unul din focarele elipsei (F_1, F_2), există două variabile. Pe de o parte, poziția electronului pe orbită, exprimată prin unghiul φ, pe care raza focală îl face cu axa mare a elipsei (a-axa mare a elipsei, b-axa mică a elipsei) și, pe de altă parte, distanța dintre electron și nucleu care, egală cu raza focală (r) (fig. 3):

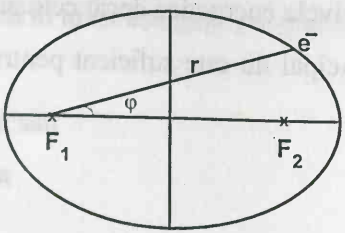


Figura 3. Reprezentarea deplasării unui electron pe o orbită eliptică

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Datorită acestor două variabile, Sommerfeld a introdus două numere cuantice, *numărul cuantic azimutal* (n_φ) şi *numărul cuantic radial* (n_r), stabilind condiţiile de cuantificare:

$$\int_0^{2\pi} mvrd\varphi = n_\varphi h$$

în care n_φ este *numărul cuantic azimutal.*

$$\int_{r\,min}^{r\,max} mvrdr = n_r h$$

în care, n_r = *numărul cuantic radial*

Între numerele cuantice principal, azimutal şi radial există relaţia:

$$n = n_\varphi + n_r$$

Prin urmare, $n_\varphi \geq n$.

Dacă $n_r = 0$, rezultă că $n_\varphi = n$, şi orbita permisă este circulară, cele două axe ale orbitei eliptice devenind egale

În mecanica cuantică, numărul cuantic azimutal este înlocuit cu *numărul cuantic orbital* sau *secundar* (ℓ):

$$\ell = n_\varphi - 1$$

Numărul cuantic secundar are valori cuprinse între 0 şi n-1 (0, 1, 2, ...n-1) şi determină forma geometrică a unui set de orbitali.

Un orbital reprezintă o regiune specifică dintr-un subnivel, regiune care conţine maximum doi electroni cu spin opus. Subnivelurile energetice se desemnează prin următoarele simboluri:

$\ell = 0 \rightarrow$ **s**;

$\ell = 1 \rightarrow$ **p**;

$\ell = 2 \rightarrow$ **d**;

$\ell = 3 \rightarrow$ **f**;

BCU IAŞI CENTRALĂ UNIVERSITY LIBRARY

Aceste simboluri sunt împrumutate din spectroscopie. Energia orbitalilor din acelaşi strat creşte de la subnivelul s la subnivelul f (s<p<d<f).

Subnivelul s conţine un singur orbital, subnivelul p conţine trei orbitali, subnivelul d conţine cinci orbitali, iar subnivelul f conţine şapte orbitali. Fiecare dintre orbitali poate să fie ocupat sau nu cu electroni. Toţi orbitalii unui subnivel au aceeaşi energie.

În cazul unei traiectorii eliptice există o relaţie de proporţionalitate între semiaxele elipsei şi numerele cuantice principal şi secundar:

$$a/b = n/n_{\varphi} = n/\ell + 1$$

Spre exemplu, dacă:

$n = 1$, $\ell = 0$, rezultă $a/b = 1$, adică $a = b$, aceasta însemnând că există o singură orbită permisă de formă circulară.

Pentru **n = 1**, există *o singură orbită circulară permisă.*

$n = 2$, $\ell = 0$, rezultă $a/b = 2/1$, adică $a = 2b$, aceasta însemnând că există o orbită eliptică permisă.

$n=2$, $\ell = 1$, rezultă $a/b = 2/2$, adică $a = b$, aceasta însemnând că există o orbită circulară permisă.

Pentru **n = 2**, există *două orbite permise, una eliptică şi una circulară.*

$n = 3$, $\ell = 0$, rezultă $a/b = 3/1$, adică $a = 3$ b, aceasta însemnând că există o orbită eliptică permisă.

$n = 3$, $\ell = 1$, rezultă $a/b = 3/2$, adică $a = 3/2b$, aceasta însemnând că există o orbită eliptică permisă.

$n = 3$, $\ell = 2$, rezultă $a/b = 3/3$, adică $a = b$, aceasta însemnând că există o orbită circulară permisă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Pentru **n = 3**, există *trei orbite permise, două eliptice şi una circulară.*

Prin urmare, teoria atomică a lui Sommerfeld admite că electronii se deplasează în jurul nucleului pe traiectorii circulare şi eliptice. Pentru o anumită valoare a numărului cuantic principal, există o singură traiectorie circulară şi n-1 traiectorii eliptice. Toate orbitele cu acelaşi număr cuantic principal au aceeaşi energie şi formează un strat electronic, iar electronii un înveliş electronic. Energia electronilor depinde numai de numărul cuantic principal. Cele n-1 subniveluri determinate de numărul cuantic secundar au aceeaşi energie.

Numărul cuantic principal şi numărul cuantic secundar s-au dovedit a fi insuficiente pentru explicarea complexităţii liniilor spectrale.

În mişcarea sa în jurul nucleului, electronul generează câmp magnetic, căpătând el însuşi proprietăţi magnetice. Acest câmp magnetic poate fi pus în evidenţă prin interacţiunea sa cu un câmp magnetic aplicat din exterior sau în relaţie cu câmpul altui electron, când se constată apariţia mai multor subniveluri energetice rezultate prin scindarea liniilor spectrale. Aceste niveluri energetice nu pot fi caracterizate de cele două numere cuantice descrise până acum. Pentru caracterizarea completă a nivelurilor energetice ale electronului a fost necesară introducerea unui al treilea număr cuantic, denumit *număr cuantic magnetic (m).* Numărul cuantic magnetic poate lua $2\ell + 1$ valori care variază între $-\ell$ şi $+\ell$. Spre exemplu:

pentru $\ell = 0 \rightarrow m = 0$

pentru $\ell = 1 \rightarrow m = -1, 0, 1$, adică trei valori posibile, ce indică trei orbitali desemnaţi deja de noi drept orbitali p, orbitali care vor avea diferite orientări în spaţiu (după axele de coordonate: p_x, p_y, p_z).

pentru $\ell = 2 \rightarrow m = -2, -1, 0, 1, 2$, deci cinci posibilități, cinci orbitali diferit orientați în spațiu, orbitalii d (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}).

Numărul cuantic magnetic dă informații referitoare la orientarea în spațiu a orbitalilor.

În afară de mișcarea de rotație în jurul nucleului, electronul are și o mișcare de rotație în jurul axei sale, mișcare de spin, care generează un moment magnetic de spin. Pentru caracterizarea acestei mișcări, Pauli a introdus al patrulea număr cuantic, denumit *număr cuantic magnetic de spin* (m_s) sau *numărul cuantic de spin*. Numărul cuantic de spin poate lua valorile $\pm 1/2$.

Prin urmare, fiecărui electron dintr-un atom i se atribuie patru numere cuantice care definesc energia sa, orientarea în spațiu și interacțiunile sale posibile cu alți electroni. Starea energetică a unui atom poate fi descrisă dacă se cunosc cele patru numere cuantice pentru fiecare electron al său:

- numărul cuantic principal (n) indică stratul electronic sau nivelul electronic care se află la aceeași distanță medie față de nucleu. Numărul cuantic principal se referă la energia unui electron (cât de departe de nucleu este electronul). Energia electronilor crește în sensul îndepărtării de nucleu, astfel încât cea mai mare energie o au electronii de pe ultimul strat, care sunt mai slab atrași de nucleu. Electronii care aparțin aceluiași strat electronic au aceeași energie. Straturile electronice sunt reprezentate simbolic prin cifre sau litere ale alfabetului, în ordine crescătoare dinspre nucleu spre exterior.

n	1	2	3	4	5	6	7
strat electronic	K	L	M	N	O	P	Q

- numărul cuantic secundar sau orbital (ℓ) indică forma substraturilor. Electronii care au acelaşi număr cuantic secundar sau orbital alcătuiesc un substrat. Orbitalii aceluiaşi substrat au energii egale. Diferenţa dintre aceştia constă în simetria în raport cu axele de coordonate. Energia substraturilor creşte în ordinea s<p<d<f.
- numărul cuantic magnetic (m) indică poziţia orbitei electronice într-un câmp magnetic, adică cele $2\ell + 1$ orientări posibile ale orbitelor electronilor într-un câmp magnetic aplicat din exterior (perturbator), inclusiv în câmpul generat de alţi electroni. Este o mărime cuantificată, care dă indicaţii referitoare la unghiul de înclinare al orbitelor faţă de câmpul magnetic.
- numărul cuantic de spin (m_s) indică faptul că electronul se roteşte în jurul axei proprii. În funcţie de sensul de rotaţie numărul cuantic de spin are valorile –1/2 şi +1/2. Numărul cuantic de spin se mai numeşte spin electronic.

Cu ajutorul numerelor cuantice se poate determina numărul maxim de electroni de pe straturile şi substraturile electronice (tabel IV). Numărul maxim de electroni dintr-un strat electronic este dat de relaţia Stoner:

$$2\sum_{l=0}^{l=n-1}(2l+1) = 2n^2$$

Tabel IV. Numărul maxim de electroni de pe straturile şi substraturile electronice

n	ℓ	m	m_s	nr. total de electroni		denumire strat
				substrat	strat	
1	0	0	±1/2	$2e^- \rightarrow s$	2(K)	K
2	0	0	±1/2	$2e^- \rightarrow s$	8(L)	L
	1	-1, 0, 1	3(±1/2)	$6e^- \rightarrow p$		

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3	0	0	±1/2	$2e^- \rightarrow s$	18(M)	M
	1	-1, 0, 1	3(±1/2)	$6e^- \rightarrow p$		
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5(±1/2)	$10e^- \rightarrow d$		
4	0	0	±1/2	$2e^- \rightarrow s$	32(N)	N
	1	-1, 0, 1	3(±1/2)	$6e^- \rightarrow p$		
	2	-2, -1, 0, 1, 2	5(±1/2)	$10e^- \rightarrow d$		
	3	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3	7(±1/2)	$14e^- \rightarrow f$		

Teoria mecanic cuantică asupra structurii atomului

Modelele atomice anterioare nu au putut calcula intensitatea liniilor spectrale şi energia atomilor multielectronici.

În anul 1924, omul de ştiinţă francez Louis de Broglie a emis ideea dualităţii de comportare a microparticulelor. În mişcarea sa, o microparticulă cum este şi electronul, se comportă atât ca particulă, cât şi ca undă. Fiecărei particule (electron), i se asociază o undă. Undele sunt caracterizate de lungime de undă (distanţa parcursă de o undă într-un ciclu complet), amplitudine (jumătate din distanţa, considerată pe verticală, dintre vârful şi baza unei unde) şi frecvenţă (numărul de cicluri prin care trece un punct oarecare în fiecare secundă). Lungimea de undă este într-o relaţie de inversă proporţionalitate cu masa şi viteza particulei:

$$\lambda = h/mv$$

în care: λ = lungimea de undă;

h = constanta lui Plank;

m = masa particulei, kg

v = viteza de deplasare a particulei, m/s

BCU "ASE" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această relație stabilește legătura între lungimea de undă, proprietate specifică unei unde, și proprietăți specifice unei particule, cum sunt masa și viteza de deplasare.

Confirmarea experimentală a naturii duale a electronului a fost făcută de Davidson și Germer, care au demonstrat difracția electronilor, dovedind proprietățile lor asemănătoare undelor (Buckley, 2005).

În anul 1927, W. Heisenberg a arătat că este imposibil să se cunoască simultan, cu precizie absolută, atât poziția, cât și viteza de deplasare a unei particule. Acest principiu numit *principiul de incertitudine al lui Heisenberg*, elimină noțiunea de traiectorie a unei microparticule, deci și a electronului.

Toate acestea conduc la ideea unui model care să ia în considerație probabilitatea ca un electron să se afle într-un anumit punct, la un moment dat.

Erwin Schrödinger, fizician austriac, având în vedere natura ondulatorie a microparticulelor, a tratat atomul ca un sistem de unde staționare, elaborând pentru unda tridimensională asociată electronului o expresie matematică sau o funcție, care este denumită funcție de undă și este notată cu litera grecească psi (ψ). Funcția de undă se obține prin rezolvarea ecuației de undă a lui Schrödinger. Pătratul funcției de undă reprezintă probabilitatea de a găsi o particulă (electron) într-o anumită regiune a spațiului.

Ecuația de undă a lui Schrödinger este ecuația fundamentală a mecanicii cuantice (interpretarea matematică a particulelor, bazată pe teoria cuantică) și corelează caracteristicile de corpuscul ale electronului (E, m, v) cu cele ondulatorii date de amplitudinea vibrației într-un punct caracterizat de coordonatele x, y, z.

Pentru fiecare valoare a numărului cuantic principal, n, și ale energiei, corespund n^2 soluții ale ecuației Schrödinge,r adică n^2 funcții de undă (pot avea

valori pozitive sau negative) sau orbitali. Spre exemplu, pentru n = 1 corespunde un orbital, pentru n = 2 corespund patru orbitali, pentru n = 3 corespund nouă orbitali etc. Soluțiile acceptabile ale ecuației lui Schrödinger trebuie să îndeplinească anumite proprietăți:

- ψ trebuie să fie continuu;
- ψ trebuie să fie finit;
- ψ trebuie să reprezinte o singură valoare;
- suma lui ψ^2 de la $-\infty$ la $+\infty$ trebuie să fie egală cu 1.

În concluzie, în mecanica cuantică, noțiunea de *traiectorie a electronului* este înlocuită cu noțiunea de *probabilitate de existență a electronului*, deoarece este imposibil să se indice poziția electronului la un moment dat printr-un punct definit prin coordonatele sale. Electronul este imaginat ca o particulă care se mișcă cu viteză foarte mare în spațiul din jurul nucleului. De aceea, ne imaginăm atomul ca fiind format dintr-un nucleu înconjurat de un nor electronic (densitatea de sarcină sau norul electronic este produsul dintre probabilitate şi sarcina electrică a electronului). Norul electronic sau orbitalul nu are granițe precise. Semnificația fizică a unui orbital este că, în timp ce soluțiile ecuației lui Schrödinger (obținute prin utilizarea celor patru numere cuantice) dau cu precizie energiile electronilor, în privința poziției acestora se indică doar probabilitatea de a-i găsi într-o regiune particulară din jurul nucleului. Numerele cuantice descriu caracteristicile undei electronului şi prin valorile lor definite stabilesc energia şi gradul de ocupare spațială. Fiind vorba de un spațiu tridimensional, avem nevoie pentru caracterizarea undei de trei numere cuantice (numărul cuantic principal stabileşte energia unui electron, numărul cuantic secundar stabileşte forma orbitalilor, numărul cuantic

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

magnetic dă informații despre orientarea în spațiu a orbitalilor). Cel de-al patrulea număr cuantic se referă la electron.

2.3. Orbitali atomici

Orbitalii reprezintă serii de funcții de undă sau dostribuții ale probabilităților de existență a electronilor, rezultate în urma rezolvării ecuației lui Schrödinger. Orbitalii au energie și formă (distribuție) diferite.

2.3.1. *Orbitali de tip s*

Orbitalii de tip **s** apar de la $\mathbf{n \geq 1}$ și se caracterizează prin $\mathbf{l = 0, m = 0}$. Orbitalii s au simetrie sferică (fig. 4 și 9).

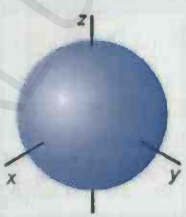


Figura 4. Diagramă individuală a unui orbital atomic de tip **s**
(d. www.geo.arizona.edu)

În fiecare strat electronic va exista câte un orbital s, al cărui diametru va fi din ce în ce mai mare. Astfel:

$n = 1, \ell = 0, m = 0$ este orbitalul 1s;

$n = 2, \ell = 0, m = 0$ este orbitalul 2s;

$n = 3, \ell = 0, m = 0$ este orbitalul 3s etc.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.3.2. *Orbitali de tip p*

Orbitalii de tip **p** apar la $n \geq 2$ şi sunt caracterizaţi de $\ell = 1$ şi $m = \pm 1,0$. În fiecare strat electronic există trei orbitali p cu simetrie bilobară. Cei doi lobi ai fiecărui orbital p, care reprezintă regiunile de probabilitate maximă de prezenţă a electronului, sunt situaţi de o parte şi de alta a nucleului având, prin urmare, un singur plan nodal (plan în care electronul nu poate fi găsit niciodată). Convenţional, orbitalii p se notează în funcţie de sistemul de axe x, y, z de-a lungul cărora se dirijează lobii (fig. 5, 6 şi 9).

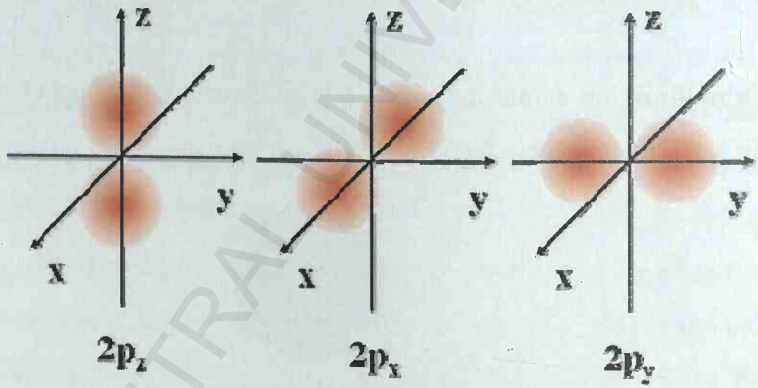


Figura 5. Diagramă a orbitalilor atomici de tip **p**
(d. www.wine1.sb.fsu.edu)

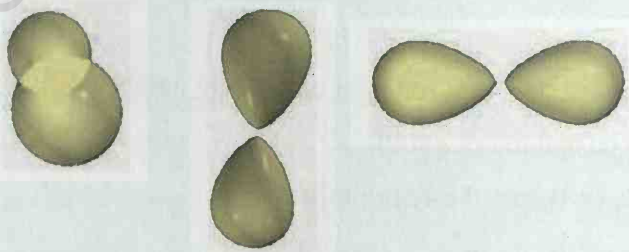
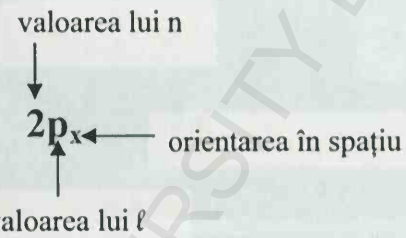


Figura 6. Reprezentare spaţială a orbitalilor atomici de tip **p**
(d. www.wine1.sb.fsu.edu)

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Orbitalul 2p cu lobii dirijați de-a lungul axei x se notează $2p_x$, de-a lungul axei y se notează $2p_y$,și respectiv $2p_z$, de-a lungul axei z. Particularizând pentru lobul orientat de-a lungul axei x, notațiile de mai sus au următoarele semnificații:



Lobii orbitalilor devin din ce în ce mai mari odată cu creșterea numărului cuantic principal.

2.3.3. *Orbitali de tip d*

Orbitalii de tip **d** apar la $n \geq 3$ și sunt caracterizați de $\ell = 2$ **și** $m = \pm 1, \pm 2, 0$, fiind în număr de cinci. Orbitalii d au două planuri nodale care împart norul de electroni în patru secțiuni și ca urmare prezintă structură mai complicată, tetralobară. Trei orbitali d sunt așezați sub unghiuri de 45° față de axele de coordonate și sunt notați d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (fig. 7 și 9).

În cazul celorlalți doi orbitali, probabilitatea de existență a electronilor este de-a lungul axelor de coordonate. Orbitalul $d_{x^2-y^2}$ are probabilitatea de existență a electronilor de-a lungul axelor x și y iar orbitalul d_{z^2} de-a lungul axei z.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

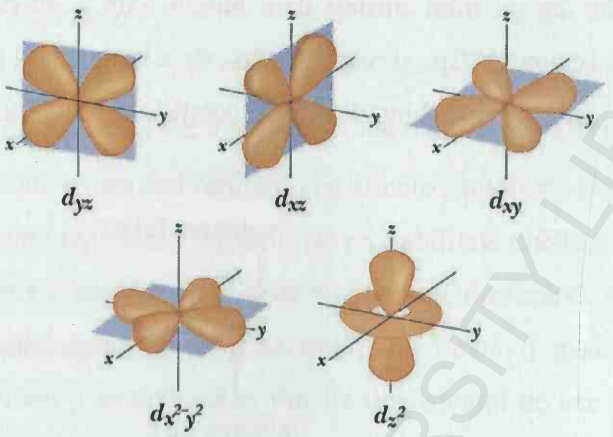


Figura 7. Diagramă a orbitalilor atomici de tip **d**
(d. www.leandraganko.com)

2.3.4 .*Orbitali de tip f*

Orbitalii **f** apar la $\mathbf{n \geq 4}$ şi sunt caracterizaţi de $\ell = 3$ şi $\mathbf{m = \pm 1, \pm 2, \pm 3, 0}$, fiind în număr de şapte [f_{xyz}, $f_{x(z^2-y^2)}$, $f_{y(x^2-z^2)}$, $f_{z(x^2-y^2)}$, f_{x^3}, f_{y^3}, f_{z^3}]. Structura lor este complicată deoarece aceşti orbitali au trei planuri nodale care trec prin nucleu şi au formă octalobară (fig. 8 şi 9).

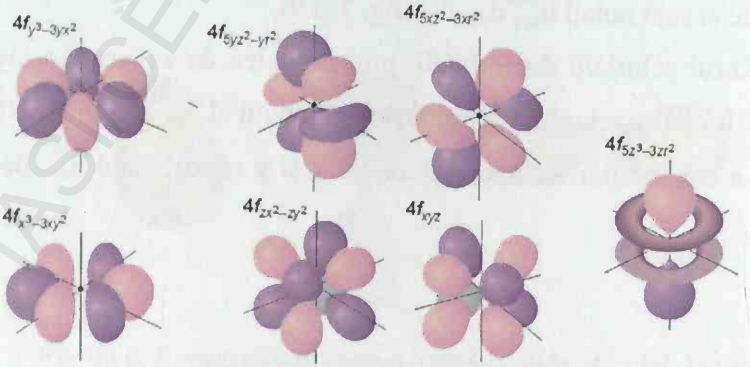


Figura 8. Diagramă a orbitalilor atomici de tip **f** (d. www.geo.arizona.edu)

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

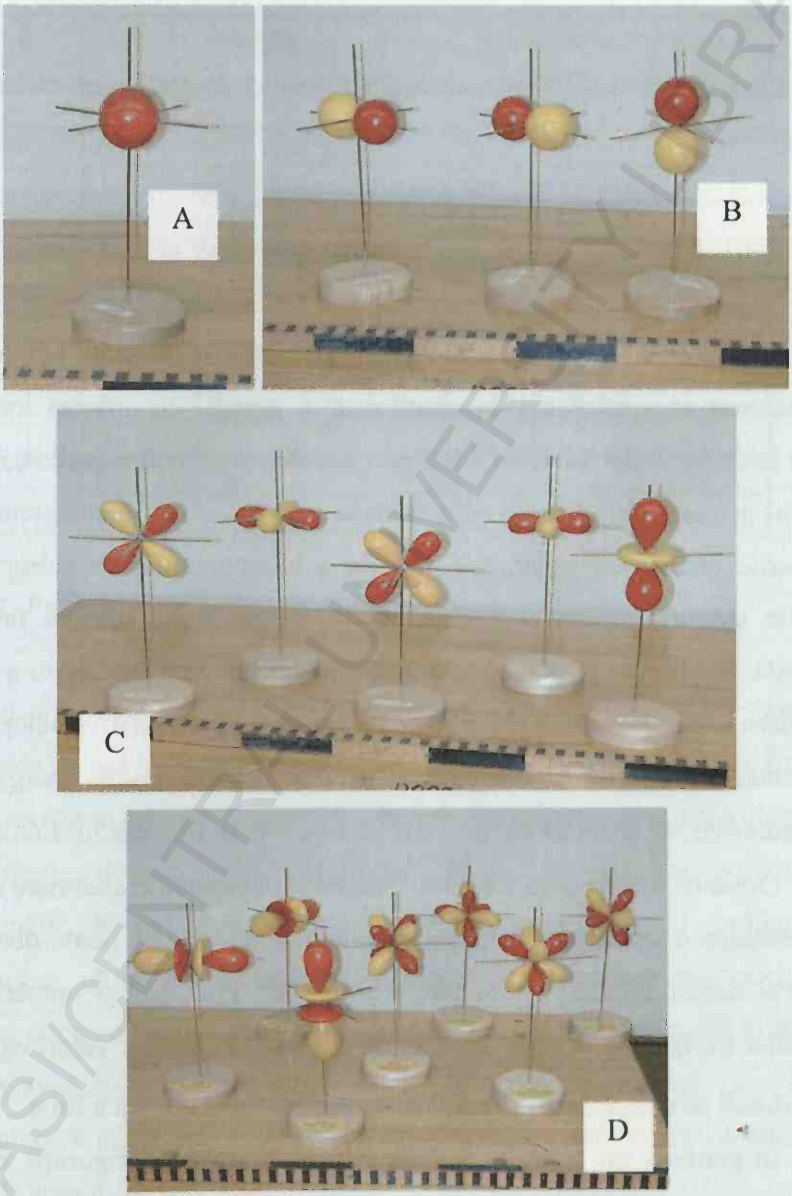


Figura 9. Modele ale orbitalilor atomici de tip **s** (A), **p** (B), **d** (C) şi **f** (D) (www.physics.lsa.umich.edu)

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

2.4. Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici

Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici se realizează cu respectarea anumitor reguli.

2.4.1. *Principiul ocupării succesive a orbitalilor cu electroni*

Stabilirea structurii electronice a elementelor nu ar pune probleme, dacă succesiunea energetică a substraturilor ar fi aceeaşi cu ordinea lor normală, adică 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p 4d 4f etc. Această regulă nu se aplică, însă, decât pentru primele 3 perioade din sistemul periodic al elementelor. Pentru nivelurile energetice superioare are loc o întrepătrundere a substratelor din diferite straturi, proces care conduce la o succesiune diferită faţă de cea normală. Studiul cu raze X al spectrelor de emisie ale elementelor a condus la stabilirea succesiunii energetice reale (Albu et al., 1974) a diverselor straturi şi substraturi în atomii elementelor. Dacă se notează cu E energia reală a substraturilor, se constată că: E4s < E3d; E5s < E4d. E6s < E5d; E6s < 4f etc.

Orbitalii se ocupă cu electroni succesiv, în ordinea crescătoare a energiei. Succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor atomici se poate determina cu ajutorul sumei minime dintre numărul cuantic principal şi numărul cuantic secundar $(n+\ell)$ (tabel V). În cazul în care această sumă are valori egale pentru doi orbitali se ocupă întâi orbitalul cu valoarea cea mai mică a lui n.

În general, un atom cu număr atomic Z are o configuraţie electronică identică cu a elementului cu numărul atomic Z-1 (precedent), de care diferă prin locul electronului adăugat ulterior, numit *electron distinctiv.*

BC IASI IDENTRA UNIVERSITY LIBRARY

Tabel V. Succesiunea ocupării cu electroni a orbitalilor atomici

n	ℓ	orbitali	n+ℓ	Succesiune energetică (ordinea ocupării)
1	0	1s	1	**1s**
2	0	2s	2	**2s**
	1	2p	3	**2p**
3	0	3s	3	**3s**
	1	3p	4	**3p**
	2	3d	5	**4s (E 4s<E3d)**
4	0	4s	4	**3d**
	1	4p	5	**4p**
	2	4d	6	**5s (E5s<E4d)**
	3	4f	7	**4d**
5	0	5s	5	**5p**
	1	5p	6	**6s (E6s<E4f<5d) etc.**

2.4.2. *Principiul de excludere al lui Pauli*

Acest principiu stabileşte repartiția electronilor pe orbitali. Doi electroni dintr-un atom nu pot avea toate numerele cuantice identice (n, l, m, m_s). Într-un orbital pot exista maximum 2 electroni, cu spin opus, care se numesc electroni cuplați. Mişcarea de spin, rotirea electronului în jurul propriei axe, produce un câmp magnetic. Spinul unui al doilea electron, opus primului, produce la rândul său un cîmp magnetic opus. Momentele magnetice ale celor doi electroni se compensează, momentul rezultant fiind egal cu zero. Un al treilea electron ar avea spinul paralel cu unul din electronii preexistenți, ceea ce ar crea o respingere mare. Un electron singular într-un orbital determină un câmp magnetic de spin diferit de zero.

Spinul electronic este extrem de important pentru înțelegerea structurilor electronice ale atomilor.

2.4.3. *Regula lui Hund*

Regula lui Hund se referă la modul de completare cu electroni a orbitalilor atomici. Fiecare orbital este ocupat succesiv, mai întâi de un singur electron, după care este completat cu cel de-al doilea electron. Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici se realizează în aşa fel încât energia întregului sistem să fie minimă.

Existența electronilor neîmperecheați este pusă în evidență prin aceea că fiecare electron acționează ca un mic electromagnet cu proprietăți paramagnetice (sub influența unui câmp magnetic exterior se orientează pe direcția şi în sensul acestuia). În situația în care electronii sunt împerecheați, proprietatea se numeşte diamagnetism iar magnetizația (intensitatea de magnetizare) are sens contrar intensității unui câmp magnetic exterior.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. III. SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

3.1. Generalități privind tabelul periodic al elementelor

Sistemul periodic al elementelor a fost descoperit de omul de știință rus Dimitri Ivanovici Mendeleev și perfecționat în perioada 1868 – 1871. Cele 62 elemente cunoscute la acea vreme au fost așezate într-un tabel, în ordinea greutății lor atomice, dovedindu-se, prin modul de așezare, revenirea periodică a proprietăților. Această concluzie referitoare la faptul că proprietățile elementelor variază periodic în funcție de masa lor atomică este expresia *legii periodicității* descoperită de Mendeleev, una dintre legile fundamentale ale naturii.

În tabelul periodic al lui Mendeleev elementele sunt așezate în șiruri orizontale, denumite *perioade*, și verticale, denumite *grupe*.

În versiunea finală a tabelului său, publicată în anul 1872, Mendeleev a lăsat spații libere pentru elemente ce au fost descoperite mai târziu și cărora le-a prezis proprietățile (Ga, Sc, Ge). De asemenea, utilizând sistemul periodic al elementelor, Mendeleev a corectat numeroase valori ale maselor atomice ale elementelor (In, Be, U, Ti, Th).

Datorită utilității sale evidente, tabelul lui Mendeleev a fost universal adoptat, rămânând unul dintre instrumentele cele mai valoroase pentru organizarea și memorarea comportamentelor chimice, la îndemâna specialiștilor. Tabelul periodic al elementelor, prin intermediul căruia elementele cunoscute sunt așezate într-o dispunere informativă, este o referință pentru chimiști. Astfel, elementele sunt așezate de la stânga la dreapta și de sus în jos, în ordine crescătoare a numărului atomic, care coincide, în general, cu creșterea masei atomice.

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În anul 1913, H. Moseley introduce un nou criteriu de clasificare al elementelor în sistemul periodic, numărul atomic (Z), care consolidează succesiunea elementelor stabilită de Mendeleev. În conformitate cu acest criteriu, *legea periodicității* se enunță astfel: proprietățile elementelor variază periodic în funcție de sarcinile lor nucleare. Pe baza structurii electronice a elementelor, pot fi explicate proprietățile chimice fundamentale şi variația periodică a acestora.

În tabel apar câteva inversiuni ale maselor atomice (Ar-K, Co-Ni, Te-I, Th-Pa, U-Ne etc.), datorită faptului că elementele respective sunt amestecuri de izotopi cu mase atomice diferite. Această situație este lipsită de însemnătate, deoarece locul unui element în sistemul periodic al elementelor este desemnat de numărul atomic, şi nu de masa atomică. Aşezarea s-a dovedit corectă în privința continuității proprietăților fizico-chimice.

3.2.Structura tabelului periodic al elementelor

Sistemul periodic al elementelor este format din 7 perioade şi 18 grupe (tabel VI) şi cuprinde 118 elemente (tabel VII). Perioadele sunt notate cu cifre arabe de la unu la şapte (o perioadă este alcătuită dintr-un şir de elemente cuprins între două gaze rare succesive, iar numărul său desemnează numărul straturilor ocupate cu electroni). Cele 16 grupe sunt împărțite în opt grupe principale, notate IA, IIA,....., VIIIA şi opt grupe secundare, notate IB, IIB,....., VIIIB. După anul 1986 s-a introdus o notație nouă a grupelor care utilizează cifre arabe.

BCU IAŞI-CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabel VI. Sistemul periodic al elementelor

	IA (1)	IIA (2)	IIIB (3)	IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VIIB (7)	VIIIB (8, 9, 10)			IB (11)	IIB (12)	IIIA (13)	IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	VIIIA (18)
K/1	1 H																	2 He
L/2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
M/3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
N/4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
O/5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
P/6	55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
Q/7	87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo

Lantanide	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinide	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

BCU IASI/CENTRUL DE INFORMARE ȘI DOCUMENTARE

Grupele principale conțin metale, semimetale și nemetale. Grupele secundare conțin metale tranziționale. Toate grupele secundare conțin câte patru elemente (metale – cele descoperite recent completează perioada 7) cu excepția grupei IIIB care conține 32 elemente (metale).

Perioada 1 conține două elemente (H și He), perioada 2 conține opt elemente (de la Li la Ne), perioada 3 conține tot opt elemente (de la Na la Ar), perioada 4 conține optsprezece elemente (de la K la Kr), perioada 5 conține tot optsprezece elemente (de la Rb la Xe), perioada 6 conține 3treizeci și două elemente (de la Cs la Rn) iar perioada 7 începe cu elementul Fr și conține douăzeci și cinci elemente caracterizate și încă șapte elemente care deocamdată au simboluri temporare.

Lantanidele și actinidele sunt două familii de câte paisprezece elemente care se intercalează, prima după lantan, în perioada 6, a doua după actiniu, în perioada 7. Aceste elemente sunt așezate în partea de jos a tabelului în două șiruri orizontale, paralele, pentru a nu se lungi perioadele cărora le aparțin.

Toate elementele descoperite după elementul mendeleeviu (Md, Z=101) au fost identificate inițial prin metode fizice aplicate asupra unor cantități extrem de mici, uneori de numai câțiva atomi. Identificarea primelor transactinide rutherfordium(Rf) și dubnium (Db) a fost amînată până în jurul anului 1970, când oamenii de știință au pus la punct tehnici pentru producerea și identificarea acestor elemente.

Rutherfordiumul (Rf, Z=104, denumit în onoarea fizicianului Ernest Rutherford), primul element transactinidic, a fost sintetizat în anul 1964, la Institutul de Cercetări Nucleare din Dubna, Rusia. Este un element sintetic extrem de radioactiv, cu puține aplicații practice, dar de real interes științific. Cel mai stabil izotop al său este ^{265}Rf (Enciclopedia Liberă Wikipedia).

BCU "SPIRU HARET" UNIVERSITY LIBRARY

Elementul *dubnium* (Db, Z=105) care face parte din seria transactinidelor, a fost sintetizat la Institutul de Cercetări Nucleare din Dubna, Rusia, în anul 1967, şi independent de cercetătorii de la Universitatea Berkeley, California, în anul 1970. Izotopul său cel mai stabil este ^{268}Db (Enciclopedia Liberă Wikipedia).

Seaborgiumul (Sg), element transuranian cu numărul atomic 106, a fost descoperit în anul 1974 şi denumit astfel în onoarea laureatului premiului Nobel în chimie din anul 1951, Glenn S. Seaborg (pentru prima dată un element era denumit după numele unei persoane în viaţă). A fost descoperit aproape în acelaşi timp de o echipă de cercetători americani condusă de Albert Ghiorso şi de cercetători de la Laboratorul de Radiaţii Lawrence de la Universitatea Berkeley, California. Acest element are doisprezece izotopi cunoscuţi până la acest moment, iar cel mai stabil este izotopul ^{271}Sg.

Elementul *bohrium* (Bh, Z=107) a fost sintetizat la Institutul pentru Cercetări Nucleare din Dubna, Rusia, în anul 1976. Rezultatele au fost confirmate în anul 1981 de o echipă de cercetători germani condusă de Peter Ambruster şi Gottfried Münzenberg.

Elementul sintetic *hassium* (Hs, Z=108) a fost descoperit de o echipă de cercetători germani, condusă de Peter Ambruster şi Gottfried Münzenberg în anul 1984. Izotopul său cel mai stabil este ^{270}Hs cu o stabilitate neobişnuit de mare, de 22 secunde. Se presupune că hassiumul va fi cel mai dens element cunoscut, depăşind de două ori şi jumătate densitatea plumbului (Enciclopedia Liberă Wikipedia).

Elementul chimic cu numărul atomic 109, *meitnerium* (Mt), a fost descoperit în anul 1982 de aceeaşi echipă de cercetători germani care a descoperit hassiumul. Obţinerea acestui element sintetic, al cărui izotop stabil

este ^{276}Mt (Enciclopedia Liberă Wikipedia), a demonstrat că tehnicile de fuziune nucleară pot fi utilizate pentru producerea de nuclei grei noi.

Darmstadtium (Ds, Z=110) este unul dintre atomii denumiți supergrei. În anul 1994 a fost izolată pentru prima dată o cantitate mică de atomi prin fuziune nucleară, în Germania, de către o echipă de cercetători condusă de Jorge Rigol. Cel mai stabil izotop al acestui element sintetic este ^{281}Ds.

Roentgenium (Rg, Z=111) este, ca şi elementul darmstadtium, din categoria elementelor cu atomi supergrei şi a fost descoperit în Germania de o echipă de cercetători condusă de S. Hofmann. Oficializarea numelui, în onoarea fizicianului german Wilhelm Röntgen, s-a petrecut în anul 2006. Izotopul cel mai stabil este ^{280}Rg.

Tabel VII. Elementele chimice din tabelul lui Mendeleev

Număr atomic	Denumire	Simbol	Număr atomic	Denumire	Simbol
1	Hidrogen	H	60	Neodim	Nd
2	Heliu	He	61	Promețiu	Pm
3	Litiu	Li	62	Samariu	Sm
4	Beriliu	Be	63	Europiu	Eu
5	Bor	B	64	Gadoliniu	Gd
6	Carbon	C	65	Terbiu	Tb
7	Azot	N	66	Disprosiu	Dy
8	Oxigen	O	67	Holmiu	Ho
9	Fluor	F	68	Erbiu	Er
10	Neon	Ne	69	Tuliu	Tm
11	Sodiu	Na	70	Yterbiu	Yb
12	Magneziu	Mg	71	Lutețiu	Lu
13	Aluminiu	Al	72	Hafniu	Hf
14	Siliciu	Si	73	Tantal	Ta
15	Fosfor	P	74	Wolfram	W
16	Sulf	S	75	Reniu	Re
17	Clor	Cl	76	Osmiu	Os

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

18	Argon	Ar
19	Potasiu	K
20	Calciu	Ca
21	Scandiu	Sc
22	Titan	Ti
23	Vanadiu	V
24	Crom	Cr
25	Mangan	Mn
26	Fier	Fe
27	Cobalt	Co
28	Nichel	Ni
29	Cupru	Cu
30	Zinc	Zn
31	Galiu	Ga
32	Germaniu	Ge
33	Arsen	As
34	Seleniu	Se
35	Brom	Br
36	Kripton	Kr
37	Rubidiu	Rb
38	Stronțiu	Sr
39	Ytriu	Y
40	Zirconiu	Zr
41	Niobiu	Nb
42	Molibden	Mo
43	Technețiu	Tc
44	Ruteniu	Ru
45	Rodiu	Rh
46	Paladiu	Pd
47	Argint	Ag
48	Cadmiu	Cd
49	Indiu	In
50	Staniu	Sn
51	Stibiu	Sb
52	Telur	Te
3853	Iod	I
54	Xenon	Xe
55	Cesiu	Cs

77	Iridiu	Ir
78	Platină	Pt
79	Aur	Au
80	Mercur	Hg
81	Taliu	Tl
82	Plumb	Pb
83	Bismut	Bi
84	Poloniu	Po
85	Astatin	At
86	Radon	Rn
87	Franciu	Fr
88	Radiu	Ra
89	Actiniu	Ac
90	Toriu	Th
91	Protactiniu	Pa
92	Uraniu	U
93	Neptuniu	Np
94	Plutoniu	Pu
95	Americiu	Am
96	Curiu	Cm
97	Berkeliu	Bk
98	Californiu	Cf
99	Einsteiniu	Es
100	Fermiu	Fm
101	Mendeleeviu	Md
102	Nobeliu	No
103	Lawrenciu	Lr
104	Rutherfordium	Rf
105	Dubnium	Db
106	Seaborgium	Sg
107	Bohrium	Bh
108	Hassium	Hs
109	Meitnerium	Mt
110	Darmstadtium	Ds
111	Roentgeniùm	Rg
112	Ununbium	Uub
113	Ununtrium	Uut
114	Ununquaternium	Uuq

56	Bariu	Ba		115	Ununpentium	Uup
57	Lantan	La		116	Ununhexium	Uuh
58	Ceriu	Ce		117	Ununseptium	Uus
59	Praseodim	Pr		118	Ununoctium	Uuo

Constatăm că primul element din fiecare perioadă este un metal alcalin, iar ultimul, un gaz rar, cu excepția primei perioade, care începe cu hidrogenul (H), şi a ultimei perioade, care se termină cu elementul 118, simbolizat temporar Uuo şi care este în studiu. Gazele rare au doi (He) sau opt (Ne, Ar, Kr,Xe, Rn) electroni de valență, adică au configurație stabilă de dublet sau octet. Gazele rare sunt stabile şi inerte, deoarece nu reacționează chimic decât în condiții speciale, determinate experimental (în condiții speciale a fost produs un număr limitat de compuşi ai xenonului şi kriptonului).

Numărul perioadei indică numărul straturilor electronice ale atomilor elementelor din perioada respectivă, astfel:

- perioada 1 – elementele au numai stratul electronic K
- perioada 2 – elementele au straturile electronice K, L
- perioada 3 – elementele au straturile electronice K, L, M
- perioada 4 – elementele au straturile electronice K, L, M, N etc.

3.3. Corelații între structura învelişului de electroni şi poziția elementelor în sistemul periodic

Având în vedere principiile enunțate anterior, legate de ocuparea cu electroni a orbitalilor (cap. II), se poate construi învelişul electronic al diferitelor elemente, adică se poate stabili configurația lor electronică (descrierea orbitală a locațiilor electronilor într-un atom neexcitat). În termeni

de fizică atomică sau chimie cuantică, configurația electronică reprezintă aranjarea electronilor într-un atom, moleculă sau altă structură fizică (cristal, spre exemplu).

Stabilirea configurației electronice se constituie într-un instrument util care conduce la înțelegerea structurii tabelului periodic al elementelor. Utilizând principiile fizicii, chimiștii pot descrie legăturile chimice, pot prevedea cum vor reacționa atomii, precum și proprietăți cum ar fi stabilitatea, punctul de fierbere, conductivitatea etc. La nivel macroscopic, configurația electronică explică proprietățile particulare ale laserilor și semiconductorilor.

Tipic, în chimie, contează numai electronii de pe ultimul strat, astfel încât notația interioară se poate înlocui cu simbolul gazului nobil anterior (gazele nobile sau rare posedă configurații electronice stabile de dublet prezentă numai la He, sau octet, prezentă la restul gazelor rare), scrise între paranteze pătrate. Este o metodă care simplifică descrierea configurației electronice pentru elementele cu masă atomică mare, deoarece după fiecare gaz rar începe un strat electronic nou.

Prima perioadă conține două elemente (H, He), la care se completează stratul K ($n = 1$; $\ell = 0$). Numărul maxim de electroni ai elementelor din acest strat este 2.

H: Z=1; $1e^-$; $1s^1$

He: Z=2; $2e^-$; $1s^2$

Perioada 2 cuprinde opt elemente (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne). În această perioadă începe completarea cu electroni a celui de-al doilea strat electronic, stratul L ($n = 2$, $\ell = 0,1$). În conformitate cu relația Stoner, numărul maxim de electroni de pe acest strat este opt (tabel IV), distribuiți pe orbitalii 2s și 2p.

Li: Z=3; $3e^-$; $1s^2\ 2s^1$ sau [He] $2s^1$

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Be: Z=4; $4e^-$;$1s^2\ 2s^2$ sau [He] $2s^2$

B: Z=5; $5e^-$;$1s^2\ 2s^2 2p^1$ sau [He] $2s^2 2p^1$

şi aşa mai departe până la Ne: Z=10; $10e^-$;$1s^2\ 2s^2 2p^6$ sau [He] $2s^2 2p^6$.

La elementele cuprinse în perioada 3 (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl,Ar) începe completarea stratului M (n = 3; $\ell = 0, 1, 2$), orbitalii 3s şi 3p:

Na: Z=11; 11 e^-; [Ne]$3s^1$

Mg: Z=12; 12 e^-; [Ne]$3s^2$

Al: Z=13; 13 e^-; [Ne]3s 3p

şi aşa mai departe până la Ar: [Ne]$3s^2 3p^6$.

Pentru perioadele 1, 2, 3 completarea cu electroni a straturilor electronice are loc în ordinea succesiunii acestora. Pentru următoarele perioade, aşa numitele perioade mari, această ordine nu mai este respectată.

Perioada 4 cuprinde 18 elemente (K, C, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Yn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr). În această perioadă începe completarea stratului N (n = 4; $\ell = 0, 1, 2, 3$). Deoarece pentru fiecare element electronul distinctiv (electronul de pe ultimul strat electronic) ocupă poziția corespunzătoare celei mai mici energii şi ținând cont de faptul că energia substratului 4s este inferioară energiei substratului 3d ($E_{4s} < E_{3d}$), rezultă că, în această perioadă, se completează întâi orbitalul 4s şi apoi 3d (din stratul M) urmat de 4p. Astfel:

K: Z=19; 19 e^-; [Ar]$4s^1$

Ca: Z=20; 20 e^-;[Ar]$4s^2$

Sc: Z=21; 21 e^-;[Ar]$4s^2 3d^1$

şi aşa mai departe până la Zn: Z=30; 30 e^-;[Ar]$4s^2 3d^{10}$

BCU Alexandru Ioan Cuza University Library

Seria de zece elemente, cuprinsă între Sc şi Zn, la care se completează cu electroni substratul 3d este *prima serie de elemente tranziţionale*. Elementul următor, Ga, are structura electronică:

Ga: Z=31; 31 e^-; $[Ar]4s^23d^{10}4p^1$

şi aşa mai departe până la Kr: Z=36; 36 e^-; $[Ar]4s^23d^{10}4p^6$

Elementele din perioada 5 (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe) încep completarea stratului O (n = 5, ℓ = 0, 1, 2, 3, 4), cu toate că stratul anterior (N) nu este complet. Completarea cu electroni se face în acelaşi fel ca în cazul perioadei 4:

Rb: Z=37; 37 e^-; $[Kr]5s^1$

Sr: Z=38; 38 e^-; $[Kr]5s^2$

Y: Z=39; 39 e^-; $[Kr]5s^24d^1$

seria continuând până la Cd: Z=48; 48 e^-; $[Kr]5s^24d^{10}$

Această serie de zece elemente la care se completează substratul 4d poartă numele de *a doua serie de metale tranziţionale*. În continuare se completează substratul 5p până la Xe: Z=54; 54 e^-; $[Kr]5s^24d^{10}5p^6$.

Ocuparea cu electroni a orbitalilor d prezintă neregularităţi în cazul unor elemente tranziţionale (Cr, Cu, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Pt, Au) . Aceste neregularităţi, dovedite experimental prin metode spectroscopice (spectre de raze X, spectre optice de emisie ale atomilor), se datorează tendinţei atomilor de a adopta configuraţii electronice de energie minimă pe ansamblu.

Perioada 6 conţine 32 elemente (Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Zb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn). În această perioadă se completează şi stratul P (n = 6, ℓ = 0, 1, 2, 3, 4, 5). Datorită diferenţelor energetice, complarea orbitalilor se face în ordinea 6s, 4f, 5d, 6p. Astfel:

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cs: Z=55; 55 e^-; $[Xe]6s^1$

Ba: Z=56; 56 e^-; $[Xe]6s^2$

În cazul elementului lantan (La) al 57-lea electron ocupă substratul 5d, mai sărac în energie decât orbitalii 6p: La: Z=57; 57 e^-; $[Xe]6s^25d^1$. Lantanul este primul element din *seria a treia de metale tranziționale*, care se încheie cu elementul mercur (Hg). După lantan, ocuparea cu electroni a substratului 5d se oprește. La elementul următor începe completarea substratului 4f, așa încât structura electronică a ceriului (Ce) este:

Ce: Z=58; 58 e^-; $[Xe]6s^24f^2$

Cele 14 elemente cuprinse între ceriu (Ce) și lutețiu (Lu), elemente la care se completează substratul 4f (cu 2 până la 14 electroni), alcătuiesc seria *actinide*. În seria actinidelor, ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici este dependentă, ca și în cazul elementelor tranziționale din primele două serii, de mai mulți factori, motiv pentru care nu se respectă regula de completare cu electroni a substratului f. Astfel, în cazul elementelor gadoliniu (Gd) și lutețiu (Lu), este ocupat cu câte un electron orbitalul d.

Gd: Z=64; 64 e^-; $[Xe]6s^25d^14f^7$

Lu: Z=71; 71 e^-; $[Xe]\ 6s^25d^14f^{14}$

Cu elementul hafniu (Hf) se continuă completarea substratului 5d, în ordine normală până la platină (Pt) și aur (Au), elemente a căror structură electronică este:

Pt: Z=78; 78 e^-; $[Xe]\ 6s^15d^94f^{14}$

Au: Z=79; 79 e^-; $[Xe]\ 6s^15d^{10}4f^{14}$

După mercur (Hg), element care încheie completarea cu electroni a substratului d, începe completarea substratului 6p odată cu elementul taliu (Tl):

Hg: Z=79; 79 e^-; $[Xe]\ 6s^15d^{10}4f^{14}$

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tl: Z=79; 79 e^-; [Xe] $6s^1 5d^{10} 4f^{14}$

Perioada 6 se încheie cu elementul radon (Rn), gaz rar a cărui configurație electronică este:

Rn: Z=86; 86 e^-; [Xe]$6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$

Perioada 7 începe cu elementul Fr și conține teoretic tot treizeci și două elemente. Unele dintre aceste elemente sunt deja cunoscute, iar altele sunt în studiu. La elementele din această perioadă se completează cu electroni stratul Q (n=7, l=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6). Completarea cu electroni a substraturilor se face în același mod ca în cazul elementelor din perioada anterioară. După elementul actiniu (Ac), care aparține celei de-*a patra serie de elemente tranziționale*, începe completarea cu electroni a substratului 5f. Cele 14 elemente care urmează după actiniu alcătuiesc seria denumită *actinide*. Și în cazul acestor elemente, necesitățile energetice legate de stabilitatea atomilor determină abateri de la completarea normală cu electroni a orbitalului f. Astfel, în cazul toriului orbitalul 5f nu conține electroni:

Th: Z=90; 90 e^-; [Rn] $7s^2 6d^2$

La elementul protactiniu începe completarea cu electroni a substratului f:

Pa: Z=91; 91 e^-; [Rn] $7s^2 6d^1 5f^2$

Elementele care urmează după neptuniu (Np) au configurații electronice asemănătoare elementelor corespunzătoare din seria actinide. Elementul rutherfordium (Rf) continuă seria a patra a metalelor tranziționale.

Electronii de pe ultimul strat energetic sunt denumiți *electroni de valență*. După tipul de orbital în care se plasează electronul distinctiv, elementele chimice pot fi grupate în 4 blocuri (fig. 10):

BCU "ASIS CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- blocul s – cuprinde metalele alcaline şi alcalino-pământoase, elemente care au electronul distinctiv într-un orbital de tip s; ultimul strat electronic are structura ns^{1-2} [elementele grupelor 1 (IA) şi 2 (IIA)];
- blocul p – cuprinde elemente care au electronul distinctiv într-un orbital de tip p; ultimul strat are structura ns^2np^{1-6} [elementele grupelor 13 (IIIA), 14 (IVA), 15 (VA), 16 (VIA), 17 (VIIA) 18 (VIIIA)];
- blocul d – cuprinde elemente tranziționale, elemente care au electronul distinctiv într-un orbital de tip d; ultimul strat electronic are structura $ns^2(n-1)d^{1-10}$ [elementele grupelor 3 (IIIB), 4 (IVB), 5 (VB), 6 (VIB), 7 (VIIB), 8 (VIIIB), 9 (VIIIB), 10 (VIIIB), 11 (IB), 12 (IIB)];
- blocul f – cuprinde lantanidele şi actinidele; ultimul strat are structura electronică $ns^2(n-1)d^{1-10}(n-2)f^{1-14}$.

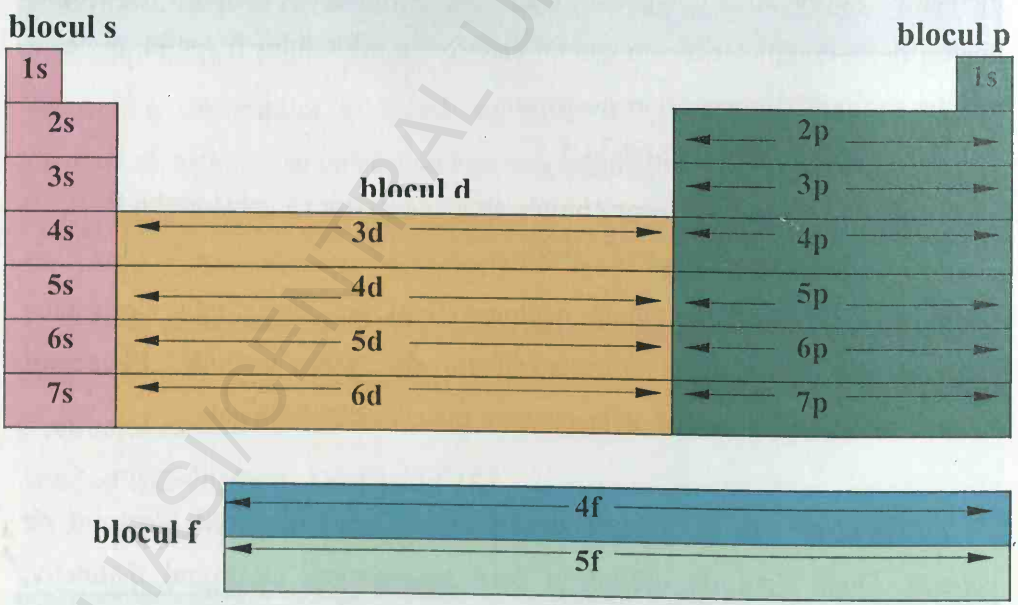


Figura 10. Structura tabelului periodic al elementelor după tipurile de orbitali ocupate cu electroni de pe ultimul strat

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

3.4. Periodicitatea proprietăților elementelor chimice

Cunoaşterea configurației electronice a elementelor conduce la explicarea tendințelor periodice de manifestare a proprietăților elementelor. Elementele chimice prezintă două feluri de proprietăți:

- proprietăți neperiodice;
- proprietăți periodice.

3.4.1. *Proprietăți neperiodice ale elementelor chimice*

Proprietățile neperiodice variază continuu şi sunt determinate de nucleele atomice ale elementelor. Proprietăți neperiodice sunt: numărul atomic Z, masa atomică relativă, spectrele Röntgen ale elementelor cu $Z > 10$ (acestea depind numai de numerele atomice).

3.4.2. *Proprietăți periodice ale elementelor chimice*

Aceste proprietăți sunt determinate de structura învelişului electronic exterior şi configurația electronică a elementelor. Tendințele periodice se manifestă atât asupra proprietăților fizice, cât şi asupra proprietăților chimice.

Proprietățile fizice periodice sunt volumul atomic, raza atomică, raza ionică, energia de ionizare, afinitatea pentru electroni, spectrele optice, densitatea, temperaturile de fierbere şi de topire.

Volumul atomic reprezintă raportul dintre masa atomică şi densitatea unui element oarecare. Volumul atomic are valori maxime pentru elementele

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

din grupa metalelor alcaline, scăzând treptat în perioade. Volumul atomic variază asemănător cu raza atomică.

Raza atomică este o mărime ce caracterizează dimensiunile relative ale atomilor. Ea nu poate fi determinată cu precizie, ci doar aproximată ca distanța dintre nucleu şi zona de densitate maximă a electronilor din orbitalul atomic exterior (cele mai bune rezultate se obțin prin măsurători cristalografice).

Raza atomică creşte în grupele principale, odată cu creşterea numărului atomic Z (creşte numărul de straturi electronice).

În perioade, raza atomică scade de la stânga la dreapta, deoarece în acest sens creşte sarcina nucleară efectivă (nucleul conține din ce în ce mai mulți protoni ceea ce înseamnă o sarcină pozitivă în creştere) şi, în consecință, electronii sunt atraşi din ce în ce mai puternic.

Valoarea razelor atomice influențează caracterul electrochimic al elementelor, precum şi unele proprietăți fizice.

Raza ionică este o mărime ce caracterizează dimensiunile relative ale ionilor. În funcție de numărul atomic Z, în grupă, razele ionice ale elementelor cresc de sus în jos, iar în perioadă scad.

Ionii pozitivi au raze ionice mai mici (aceeaşi sarcină nucleară atrage un număr mai mic de electroni), iar ionii negativi mai mari (repulsia dintre electroni se intensifică) decât atomii neutri din care provin.

Energia de ionizare reprezentă energia minimă necesară pentru a îndepărta un electron din stratul de valență al atomului izolat în stare gazoasă şi poate fi privită ca o măsură a energiei cu care un atom îşi menține electronii. Energia de ionizare primară este energia necesară pentru îndepărtarea unui singur electron, energia de ionizare secundară este energia necesară pentru îndepărtarea a doi electroni şi aşa mai departe. Valoarea energiei de ionizare

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

este legată de structura electronică a elementelor şi are cea mai mică valoare la metalele alcaline. Elementele a căror configuraţie electronică prezintă o stabilitate mai mare au valori mari ale energiei de ionizare. Metalele au tendinţa de a avea energii primare de ionizare mai mici decât nemetalele.

În perioade, energia de ionizare creşte odată cu creşterea numărului atomic, deoarece sarcina efectivă creşte de-a lungul perioadei, din cauză că distanţa electronilor faţă de nucleu (raza atomică) descreşt,e iar intensitatea atracţiei dintre nucleu şi electron se intensifică.

În grupe, energia de ionizare descreşte odată cu creşterea numărului atomic, deoarece distanţa electronilor faţă de nucleu (raza atomică) creşte şi atracţia exercitată de nucleu asupra electronilor diminuează.

Afinitatea pentru electroni este o măsură a caracterului electronegativ al elementelor şi reprezintă energia degajată la acceptarea unui electron de către atomul unui element electronegativ pentru formarea unui ion negativ cu configuraţie de gaz rar.

Afinitatea pentru electroni este o funcţie periodică neregulată a numărului atomic. În general, acestă proprietate se intensifică în perioade de la stânga la dreapta, este nulă pentru metalele alcaline şi maximă pentru halogeni, scăzând brusc la gazele rare, deoarece acestea prezintă o mare inerţie chimică.

În grupe, afinitatea pentru electroni nu suferă modificări semnificative.

Spectrele optice ale atomilor prezintă periodicitate, deoarece depind de configuraţia electronică a atomilor.

Densitatea este o mărime care desemnează masa unităţii de volum. Densitatea elementelor creşte în grupe odată cu creşterea numărului atomic, iar în perioade, dinspre extremităţi spre centru. În funcţie de valoarea densităţii, metalele se pot clasifica în metale uşoare şi metale grele.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Temperaturile de fierbere şi topire cresc în grupe de la stânga la dreapta până la grupa a şasea, după care scad, cu unele excepţii. Elementele cu volum atomic mic şi, implicit, rază atomică mică participă la legături chimice puternice şi, ca urmare, prezintă puncte de fierbere şi de topire ridicate.

Proprietăţile chimice ale elementelor sunt strâns legate de configuraţia electronilor.

Caracterul electrochimic este proprietatea elementelor de a ceda sau de a accepta electroni pentru a trece în ioni.

Elementele care au tendinţa de a accepta electroni, trecând în ioni negativi, se numesc *elemente electronegative*. Electronegativitatea este definită ca abilitatea unui atom şi, în particular, a unei molecule de a atrage electroni. Electronegativitatea este dependentă de energia de ionizare (tăria atracţiei exercitată de atom asupra propriilor electroni) şi de afinitatea pentru electroni a atomului.

Elementele care au tendinţa de a ceda electroni, trecând în ioni pozitivi, se numesc *elemente electropozitive*.

În perioade, caracterul electropozitiv (metalic) scade de la stânga la dreapta şi creşte cel electronegativ (nemetalic). În stânga sistemului periodic se află metale, elemente cu caracter electropozitiv pronunţat, iar în dreapta nemetale, elemente cu caracter electronegativ pronunţat. În grupele de la mijlocul tabelului periodic, caracterul electric se atenuează, astfel încât elementele din grupa IVA, în special carbonul, sunt electroneutre.

În grupe, electronegativitatea scade de sus în jos, în timp ce electropozitivitatea creşte în acelaşi sens.

În grupele principale ale sistemului periodic, în paralel cu creşterea caracterului metalic, scade caracterul nemetalic.

BCU "SPIRU HARET" UNIVERSITY LIBRARY

În grupele secundare, se află metalele tranziționale, a căror electropozitivitate variază invers decât în grupele principale. Spre exemplu, în grupa 11 (Cu, Ag, Au), cel mai electropozitiv element este cuprul (Cu).

Caracterul bazic al hidroxizilor crește de sus în jos în grupele principale, odată cu creșterea caracterului electropozitiv al metalelor. Dacă luăm drept exemplu grupa 2 din sistemul periodic al elementelor (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), constatăm că:

- hidroxidul de beriliu [$Be(OH)_2$] are caracter amfoter (substanță care în soluție apoasă se poate comporta atât ca acid, cât și ca bază, în funcție de concentrația în ioni de hidrogen a soluției);
- hidroxidul de magneziu [$Mg(OH)_2$] are caracter slab bazic;
- hidroxidul de calciu [$Ca(OH)_2$] are caracter bazic mediu;
- hidroxidul de stronțiu [$Sr(OH)_2$] are caracter bazic pronunțat;
- hidroxidul de bariu [$Ba(OH)_2$] are caracter bazic puternic.

În perioade, caracterul bazic al compușilor de forma $E(OH)_n$ scade de la stânga la dreapta, pentru ca treptat să apară caracterul acid. În cazul perioadei 2, de exemplu hidroxizii elementelor litiu, beriliu și bor prezintă:

- caracter bazic (LiOH);
- caracter amfoter [$Be(OH)_2$];
- caracter slab acid [$B(OH)_3$].

Caracterul acid al compușilor cu hidrogen de forma EH_n crește în grupă de sus în jos. Astfel, tăria acizilor halogenați crește de la acidul fluorhidric (HF) la acidul iodhidric (HI):

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

HF
HCl
HBr
HI ↓

În perioade, caracterul acid creşte o dată cu numărul grupei.

Tăria acizilor oxigenaţi creşte, în perioade, de la stânga la dreapta. Astfel, tăria acizilor oxigenaţi ai unor elemente din perioada 3 reprezintă un exemplu:

H_4SiO_4 H_3PO_4 H_2SO_4 $HClO_4$ →

În grupe tăria acizilor oxigenaţi scade de sus în jos.

Valenţa elementelor este strâns legată de diferitele tendinţe privind reactivitatea elementelor din sistemul periodic. Din punct de vedere stoechiometric, valenţa reprezintă capacitatea atomilor unui element de a se uni sau de a înlocui în cursul reacţiilor chimice un anumit număr de alţi atomi. Valoarea numerică a valenţei reprezintă numărul electronilor cu care atomii participă la formarea legăturilor chimice.

Elementele din aceeaşi grupă principală au aceeaşi valenţă maximă în combinaţie cu oxigenul, hidrogenul şi halogenii.

Faţă de hidrogen, valenţa elementelor creşte în perioade de la grupa IA la grupa IVA, fiind egală cu numărul grupei, şi scade de la grupa IVA la grupa VIIA.

Valenţa maximă faţă de oxigen creşte şi este egală cu numărul grupei principale din care face parte elementul.

Faţă de fluor, elementul cel mai electronegativ din sistemul periodic (electronegativitatea cea mai scăzută o prezintă cesiul, element situat in colţul opus fluorului în sistemul periodic al elementelor), valenţa elementelor creşte de la unu la opt şi este egală cu numărul grupei.

BCU "SPIRU HARET" UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se notează cu E simbolul chimic al elementelor, se pot scrie combinațiile acestora cu hidrogenul, oxigenul și fluorul în cele opt grupe principale (tabel VIII).

Tabel VIII. Formule brute ale hidrurilor, oxizilor și fluorurilor elementelor

Grupa	1 (IA)	2 (IIA)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)
Hidruri	EH	EH_2	EH_3	EH_4	EH_3	EH_2	EH	-
Oxizi	E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4
Fluoruri	EF	EF_2	EF_3	EF_4	EF_5	EF_6	EF_7	EF_8

Multe dintre elementele sistemului periodic formează combinații binare cu valențe mai mici decât cele corespunzătoare numărului grupei din care fac parte. Datorită acestor excepții și impreciziei noțiunii de valență, regulile prezentate constituie o aproximare pentru stabilirea formulelor combinațiilor binare ale elementelor (Nenițescu, 1985).

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. IV. LEGĂTURI CHIMICE

Elucidarea structurii atomului şi studiile asupra combinaţiilor chimice au evidenţiat rolul electronilor de valenţă în interacţiunile care se exercită între atomii elementelor (cuvântul valenţă provine din limba latină, unde *valere* înseamnă *a fi puternic*). Asocierea atomilor prin legături chimice conduce la formarea unor specii moleculare independente. Deşi au structuri complexe, atomii participă la desfăşurarea reacţiilor chimice ca unităţi care îşi modifică structura stratului electronic exterior (strat de valenţă).

Legătura chimică reprezintă un ansamblu de interacţiuni care se exercită între atomi, ioni sau molecule, conducînd la formarea unor unităţi funcţionale.

Modul în care se realizează legăturile chimice are un efect important asupra proprietăţilor unităţilor funcţionale care rezultă, precum şi asupra reacţiilor chimice la care acestea participă, reacţii uneori vitale pentru organismele vii (uneori diferenţe subtile ale structurii moleculare pot orienta reacţiile chimice într-un sens sau altul). Multe dintre problemele actuale, cum ar fi sănătatea populaţiei, în corelaţie cu controlul poluării mediului, studiul unor noi resurse energetice, creşterea randamentelor produselor agricole, creşterea conţinutului de proteine în diferite produse etc. sunt studiate prin prisma factorilor care controlează structura chimică a diferiţilor compuşi.

Studiile asupra legăturilor chimice au condus la elaborarea unei teorii electronice a acestora şi, în paralel, la o abordare în lumina teoriei mecanic-cuantice.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.1 Legături chimice intramoleculare

Legăturile chimice intramoleculare (interatomice) sunt legături tari care, în funcție de natura forțelor care se exercită în interiorul compuşilor rezultați, sunt de mai multe tipuri:

- legătura ionică;
- legătura covalentă;
- legătura metalică.

4.1.1. *Legătura ionică (heteropolară sau electrovalența)*

Teoria electronică a valenței (Kossel şi Lewis) subliniază realizarea unei configurații electronice stabile a stratului de valență (dublet sau octet), prin intermediul legăturilor chimice între atomi.

Atomii elementelor sunt mai stabili dacă au stratul electronic exterior complet ocupat cu electroni. Cu excepția hidrogenului şi heliului (care au în stratul electronic exterior maximum doi electroni) un strat electronic complet ocupat conține opt electroni adică un octet. Elementele din grupele IA(1) şi IIA(2), mai reactive, pierd uşor unul respectiv doi electroni (elemente electropozitive), în timp ce elementele grupelor VIIA(17) şi VIA(16) câştigă unul, respectiv doi electroni (elemente electronegative), realizând configurații stabile de octet. În urma transferului de electroni de la un element electropozitiv reactiv la un element electronegativ iau naştere ioni de semn contrar, care se atrag prin forțe electrostatice (conform legii lui Coulomb), până la distanța minimă permisă de repulsiile între învelişurile lor electronice.

Se poate considera că formarea legăturii ionice decurge în două etape:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- formarea ionilor de semn contrar;
- atracția ionilor de semn contrar prin forțe electrostatice conducând la formarea compusului ionic.

În general, procesele de formare a ionilor pozitivi și negativi nu sunt independente ci au loc simultan în timpul procesului de formare a legăturilor ionice. Ionii participanți la legătura ionică pot fi monoatomici (formați din atomi de un singur tip) sau poliatomici (HO^-,NO_3^-, SO_4^{2-} etc.).

La formarea legăturilor ionice sunt implicate, în mod tipic, un metal și un nemetal. Electronii de valență care de altfel sunt cei implicați în legăturile chimice, se simbolizează prin puncte (simboluri Lewis), metodă convențională de reprezentare a atomilor sau combinațiilor (tabel IX).

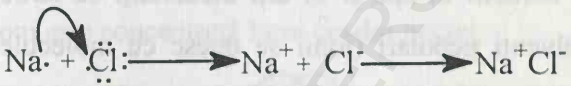
Tabel IX. Simbolizarea electronilor de valență ai elementelor din perioada a doua a sistemului periodic

Nr.crt	Element chimic	Configurație electronică	Simbol Lewis
1	Litiu	$[He]2s^1$	$Li\cdot$
2	Beriliu	$[He]2s^2$	$\cdot Be\cdot$
3	Bor	$[He]2s^22p^1$	$\cdot\dot{B}\cdot$
4	Carbon	$[He]2s^22p^2$	$\cdot\dot{C}\cdot$
5	Azot	$[He]2s^22p^3$	$\cdot\ddot{N}\cdot$
6	Oxigen	$[He]2s^22p^4$	$\cdot\ddot{O}\cdot$

BCU IASI - TRADUNIVERSITY LIBRARY

7	Fluor	$[He]2s^2 2p^5$	:F:
8	Neon	$[He]2s^2 2p^6$	:Ne:

Spre exemplu, sodiul metalic reacționează energic cu clorul în stare gazoasă și, în urma unei reacții exoterme, conduce la obținerea clorurii de sodiu, combinație ionică:



În cazul combinațiilor ionice nu se formează molecule, ci rețele ionice tridimensionale, datorită atracției electrostatice dintre ioni, forțe fizice nedirijate în spațiu, care determină ansamblul să adopte o dispoziție regulată corespunzătoare rețelei cristaline. Ionii se află în nodurile rețelei cristaline și fiecare ion tinde să se înconjoare cu un număr maxim de ioni de semn opus. Formulele brute atribuite combinațiilor ionice (NaCl, NaF, $CaCl_2$ etc) nu reprezintă compoziția adevărată a substanței, ci raportul de combinare a ionilor constitutivi.

Legătura ionică nu este dirijată în spațiu și nu este rigidă, permițând, pe de o parte, dizolvarea compușilor ionici în solvenți polari și, pe de altă parte, înlocuirea ușoară a ionilor din rețea cu alți ioni.

Spre grupele centrale ale sistemului periodic deosebirile între caracterul electrochimic al elementelor se atenuează, ceea ce conduce la scăderea caracterului ionic al legăturilor în combinațiile elementelor respective.

Combinațiile ionice tipice sunt sărurile (LiF, LiI, NaF, NaCl, NaI, KF, KBr, KCl, KI, $SrCl_2$), unii oxizi bazici (Na_2O, K_2O, CaO, MgO) și unele baze ($NaOH$, KOH, $Ca(OH)_2$.

Pe baza considerațiilor anterioare se pot deduce proprietățile compușilor ionici:

- sunt substanțe solide, cristaline;
- au puncte de topire și de fierbere ridicate datorită atracției puternice dintre ioni;
- prezintă caracter salin (de sare)
- se separă din soluții sub formă de cristale;
- sunt solubili în apă și în alți dizolvanți cu structură polară și greu solubile în solvenți nepolari (ionii se unesc cu moleculele solventului prin numeroase legături slabe, procesul numindu-se *solvatare*);
- sunt substanțe dure și casante;
- în stare solidă nu conduc curentul electric și căldura, deoarece în structura lor nu există electroni delocalizați;
- în soluție sau în stare topită conduc bine curentul electric și căldura deoarece ionii devin mobili.

Nu există legătură ionică pură nici chiar în cazul combinării elementelor puternic electronegative cu cele electropozitive. Datorită polarizării mutuale a ionilor în rețea, legătura ionică capătă caracter parțial covalent, putând fi considerată un caz limită al legăturii covalente polare (Marcu et al., 1991).

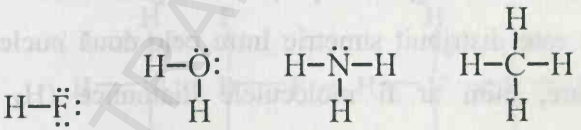
4.1.2. *Legătura covalentă*

Teoria electronică clasică a covalenței reprezintă un pas important în fundamentarea legăturii covalente, dând o explicație calitativă acestei legături.

Legătura covalentă este legătura care se realizează între atomii elementelor identice sau puțin diferite din punct de vedere al caracterului

electrochimic. Ea rezultă prin punerea în comun a unui același număr de electroni necuplați de către fiecare dintre cei doi participanți la legătură, conducând la formarea de molecule sau rețele atomice. Perechea de electroni de legătură se numește *pereche de electroni participanți*. Ambii atomi participanți realizează o configurație electronică stabilă, deoarece dubletele de electroni rezultate le aparțin în egală măsură, deplasându-se pe orbite care cuprind amândouă nucleele. Astfel, doi atomi de hidrogen pot pune în comun electronii necuplați, conducând la formarea moleculei de hidrogen în care densitatea de electroni este concentrată între cei doi nuclei

Cei doi atomi de hidrogen sunt legați în molecula de hidrogen datorită atracției exercitate de sarcina pozitivă a celor două nuclee pentru norul electronic încărcat negativ, a cărui densitate maximă este într-o zonă situată între ele. Lewis a propus simbolizarea unei covalențe printr-o liniuță:



În procesul de unire orbitalii atomici se întrepătrund dând naștere unui orbital molecular de legătură.

Punerea în comun a unei perechi de electroni conduce la formarea unei singure legături covalente, denumită în mod obișnuit *legătură simplă*. Structura stabilă de octet se poate realiza și prin participarea mai multor electroni necuplați. În aceste cazuri, se formează două sau trei covalențe adică *legături duble sau triple*. Este cazul moleculei de azot, în care cei doi atomi de azot participanți la legătură pun în comun câte trei electroni, pentru a obține configurația electronică stabilă de octet.

BCU "ȘTEFAN CEL MARE" SUCEAVA LIBRARY

$$:\dot{\underset{\cdot}{N}}\cdot + \cdot\dot{\underset{\cdot}{N}}: \longrightarrow :N:::N: \longrightarrow :N\equiv N:$$

Distanța dintre atomii legați descreşte odată cu creşterea numărului de perechi de electroni care participă la formarea legăturii, adică odată cu creşterea numărului de covalențe. Astfel, în cazul compuşilor cu azot, distanța dintre atomii de azot legați este:

- în legătură simplă 1,47Å;
- în legătură dublă 1,24Å;
- în legătură triplă 1,10Å.

Perechea de electroni participanți nu aparține întotdeauna în egală măsură celor doi atomi ai moleculei rezultate. În funcție de natura atomilor participanți, legătura covalentă poate fi nepolară, polară sau coordinativă.

Legătura covalentă nepolară se caracterizează prin aceea că atomii participanți la realizarea legăturii sunt de acelaşi fel, motiv pentru care perechea de electroni de legătură aparține în egală măsură ambilor atomi. Norul electronic este distribuit simetric între cele două nuclee. Se formează molecule nepolare, cum ar fi moleculele diatomice (H_2, Cl_2 etc.) sau moleculele care prezintă simetrie geometrică (CH_4, CCl_4, CO_2 etc.).

Legătură covalentă polară este legătura covalentă în care atomii participanți la realizarea legăturii sunt diferiți, fapt pentru care perechea de electroni de legătură este atrasă mai puternic de atomul cu electronegativitate mai mare. Cu cât diferența de electronegativitate dintre atomii care participă la legătură este mai mare, cu atât legătura este mai polară, iar dacă atracția relativă a perechii de electroni participante este suficient de mare, legătura devine, la limită, ionică. Densitatea norului electronic este mai mare în jurul atomului mai electronegativ, molecula rezultată este alungită şi prezintă doi

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

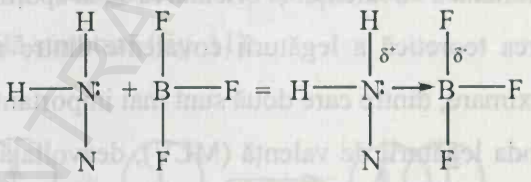
poli (un dipol) apărând astfel sarcini electrice parțiale (sarcinile care apar în dipol nu au valoare întreagă, ci fracționară, și sunt simbolizate δ^+ sau δ^-)

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow \overset{\delta^+}{2H} - \overset{\delta^-}{Cl}$$

Legătura covalentă polară are caracter parțial ionic.

Legătura covalentă coordinativă sau semiionică se realizează printr-o pereche de electroni neparticipanți ai unuia dintre atomii participanți la legătură (atom donor). Această pereche de electroni este pusă în comun cu un alt atom care este deficitar în electroni (atom acceptor). Se realizează astfel coordinarea unei perechi de electroni neparticipanți a unui atom sau a unei molecule la un orbital vacant al altui atom.

Legătura covalentă coordinativă este un caz particular al legăturii covalente și se simbolizează printr-o săgeată cu vârful îndreptat către atomul acceptor. Acest tip de covalență se întâlnește la formarea ionilor poliatomici și a combinațiilor complexe:



Există compuși chimici în care nu este respectată regula octetului. În această idee există trei tipuri de excepții:

- specii moleculare cu mai mult de opt electroni în jurul unui atom;
- specii moleculare cu mai puțin de opt electroni în jurul unui atom;
- specii moleculare cu un număr total de electroni de valență impar.

Prima excepție, și cea mai comună de altfel, se întâlnește la elementele din perioada a treia și mai departe, elemente la care în legăturile chimice sunt implicați și electroni de pe orbitalii d (PF_5 cu cinci perechi de electroni în jurul

fosforului, SF_4 cu cinci perechi de electroni în jurul sulfului, SF_6 cu şase perechi de electroni în jurul sulfului).

În cea de-a doua doua excepţie de la regula octetului sunt cuprinşi compuşi care sunt în general foarte reactivi ($BeCl_2$, BF_3).

A treia excepţie este întâlnită la un număr mic de specii moleculare, care conţin unul sau mai mulţi electroni neîmperecheaţi extrem de reactivi (radicali, NO etc.).

Teoria electronică a covalenţei nu poate explica existenţa acestor specii moleculare cu deficit sau excedent de electroni care, deşi nu realizează structura electronică de octe,t sunt totuşi combinaţii stabile. De asemenea, nu poate da explicaţii satisfăcătoare pentru tipurile de covalenţe şi proprietăţile substanţelor cu legătură covalentă.

O interpretare cantitativă a legăturii covalente realizează *teoria mecanic cuantică*, teorie care elucidează natura fizică a legăturii, explicând saturaţia reciprocă şi simultană a covalenţei şi orientarea sa în spaţiu.

Dezvoltarea teoretică a legăturii covalente dintre atomi se bazează pe metode de aproximare, dintre care două sunt mai importante:

- metoda legăturii de valenţă (MLV), dezvoltată de Pauling şi Slater (Pauling, 1928; Slater, 1931);
- metoda orbitalilor moleculari (MOM), dezvoltată de Mülliken (Mülliken, 1948).

Ambele metode se bazează pe combinarea liniară a funcţiilor de undă ale orbitalilor atomici care, înmulţite cu anumiţi coeficienţi, conduc la obţinerea funcţiei de undă a orbitalilor moleculari.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Metoda legăturii de valență consideră legătura covalentă ca rezultat al suprapunerii orbitalilor atomici nedeformați. La realizarea acestei legătur,i cei doi atomi participă cu număr egal de electroni, rezultând perechi de electroni cu spin antiparalel. Numărul de covalențe posibile pentru un atom este egal cu numărul cuplărilor pe care le poate realiza până la obținerea unei configurații electronice stabile.

În cazul apropierii a doi atomi cu electroni neîmperecheați, dacă electronii au spini paraleli, se manifestă forțe de respingere electrostatică, iar dacă spinii sunt antiparaleli, orbitalii atomici se acoperă reciproc pe o suprafață limitată de respingerile electrostatice. Orbitalul comun care rezultă este orbitalul molecular cu doi electroni cu spin opus ce aparține ambilor atomi (nivelele de electroni interioare nu participă la formarea legăturilor chimice).

În cazul combinării a doi atomi izolați de hidrogen, spre exemplu, se realizează suprapunerea maximă a orbitalilor atomici 1s în spațiul internuclear rezultând molecula de hidrogen, starea cu cea mai scăzută energie și, ca urmare, cea mai stabilă structură (fig. 11):

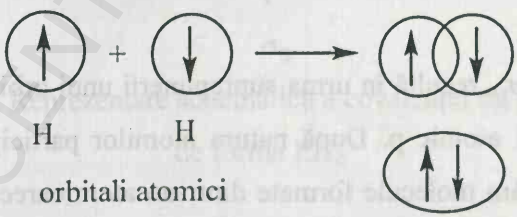


Figura 11. Reprezentarea schematică a formării orbitalului molecular de hidrogen

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În funcție de modul de suprapunere a orbitalilor atomici participanți la realizarea covalenței, deosebim *legătura covalentă σ* și *legătura covalentă π.*

Legătura covalentă σ este legătura care se stabilește între electroni ce intră în rezonanță de-a lungul axei de legătură. Electronii care realizează această legătură se numesc *electroni σ.*

După tipul de orbitali participanți la realizarea legăturii σ, există mai multe tipuri de covalențe: covalența σ_{ss}; covalența σ_{sp}; covalența σ_{pp}; covalența σ_{pd}.

Covalența σ_{ss} rezultă din suprapunerea a doi orbitali atomici de tip s. De exemplu, la formarea moleculei de hidrogen are loc suprapunerea orbitalilor s ai atomilor de hidrogen participanți (fig. 12)

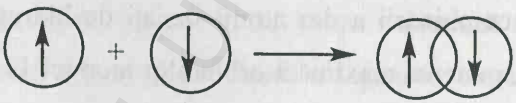


Figura 12. Reprezentare schematică a covalenței σ_{ss} în cazul moleculei de hidrogen

Covalența σ_{sp} rezultă în urma suprapunerii unui orbital atomic s cu un lob al unui orbital atomic p. După natura atomilor participanți la realizarea legăturii (considerăm molecule formate dintr-un atom oarecare E și hidrogen) și ca urmare a compușilor rezultați, exemplificăm acest tip de legătură:

- în cazul unui compus de forma EH (HCl) (fig. 13):

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

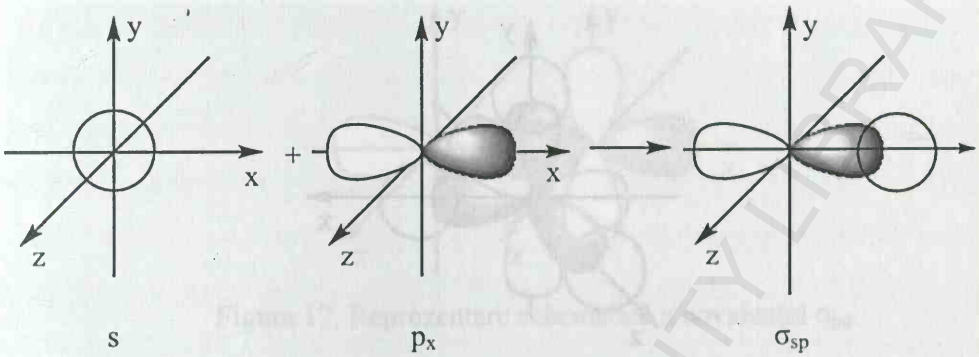


Figura 13. Reprezentare schematică a covalenței σ_{sp} pentru un compus de forma EH

- în cazul unui compus de forma EH_2 (H_2S) (fig. 14):

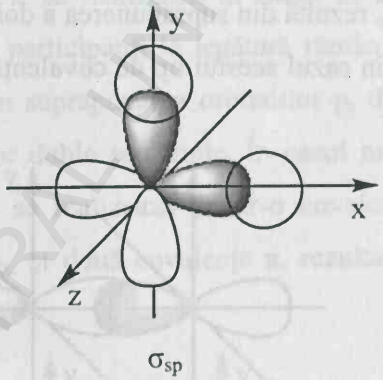
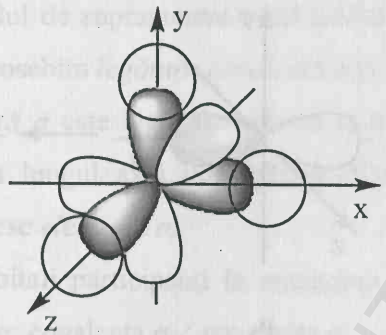


Figura 14. Reprezentare schematică a covalenței σ_{sp} pentru un compus de forma EH_2

- în cazul unui compus de forma EH_3 (fig. 15):

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



σ_{sp}

Figura 15. Reprezentare schematică a covalenței σ_{sp} pentru un compus de forma EH_3

Covalența σ_{pp} rezultă din suprapunerea a doi orbitali atomici p prin câte un lob. Un exemplu în cazul acestui tip de covalență îl pot constitui moleculele de halogeni (fig. 16):

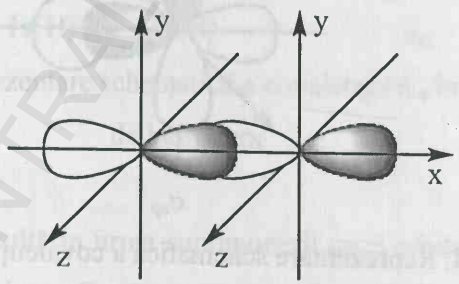


Figura 16. Reprezentare schematică a covalenței σ_{pp}

Covalența σ_{pd} rezultă din suprapunerea unui orbital atomic p cu un orbital atomic d prin câte un lob. Halogenurile metalelor tranziționale pot reprezenta exemple pentru acest tip de legătură covalentă (fig. 17):

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

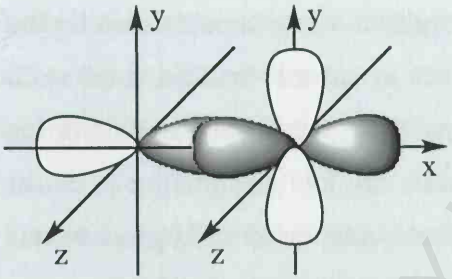


Figura 17. Reprezentare schematică a covalenței σ_{pd}

Legătura σ este cea mai stabilă legătură covalentă. Covalențele σ au simetrie cilindrică şi nu sunt întretăiate de nici un plan nodal. Legăturile σ sunt legături de bază într-o moleculă, determinând configurația acesteia.

Legătura covalentă π se realizează în cazul în care, după formarea legăturii σ, la ambii atomi participanți la legătură rămân electroni necuplați. Această legătură rezultă din suprapunerea orbitalilor p, d sau f prin câte doi lobi dând naştere legăturilor duble sau triple. În cazul moleculei de azot, de exemplu, legarea atomilor se realizează printr-o covalență σ, rezultată din suprapunerea orbitalilor $2p_x$, şi două covalențe π, rezultate din suprapunerea orbitalilor $2p_y$ şi $2p_z$ (fig. 18).

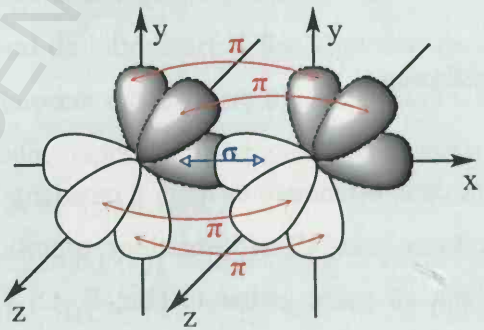


Figura 18. Reprezentare schematică a covalenței σ_{pd}

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Legătura covalentă π este caracteristică legăturilor multiple (duble sau triple) şi se formează în cazurile în care, după realizarea legăturii σ, rămân electroni neparticipanţi la ambii atomi. Această legătură se formează prin suprapunerea prin câte doi lobi a orbitalilor p, d, sau f. Un exemplu îl poate constitui formarea moleculei de azot. Legarea atomilor de azot se realizează printr-o legătură covalentă σ (rezultată din suprapunerea orbitalilor p_x) şi două legături covalente π (rezultate din suprapunerea orbitalilor p_y şi p_z prin câte doi lobi) motiv pentru care în molecula de azot apare o legătură triplă.

Covalenţa π este întretăiată de planul nodal al legăturii σ pe care este perpendiculară. Legătura π are o energie mai mare decât legătura σ, dar prezenţa sa nu determină forma spaţială a moleculei, care este dată de oriantarea covalenţelor σ. Legătura π reduce distanţele interatomice, măreşte unghiul de valenţă şi, ca urmare, conduce la creşterea rigidităţii moleculei.

În cazul covalenţelor π, suprafaţa de suprapunere a lobilor este mai redusă decât la covalenţele σ, motiv pentru care energia de legătură este mai mică la covalenţele π, decât la cele σ, ceea ce conduce la o reactivitate mai mare a legăturii π, comparativ cu legătura σ.

4.1.2.1. Hibridizarea

Există cazuri în care, orientarea spaţială a covalenţelor din molecule nu corespunde cu orientarea spaţială a orbitalilor atomilor componenţi. De asemenea, s-a constatat că unele elemente (Be, B, C) formează mai multe covalenţe decât numărul de electroni necuplaţi din stratul lor de valenţă. Astfel de comportări au fost explicate în anul 1931 de chimistul american Pauling (Pauling, 1931). Acesta a demonstrat că funcţiile de undă ale electronilor în

BCU "ASV CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

orbitalii unui atom pot fi combinate matematic, utilizând ecuațiile de undă. Din această combinație rezultă seturi echivalente de funcții de undă Schrödinger, care se numesc orbitali atomici hibrizi. Pauling a propus *modelul hibridizării orbitalilor atomici.*

Hibridizarea este procesul de combinare liniară a orbitalilor atomici puri din stratul exterior, proces în urma căruia rezultă orbitali hibrizi, modificați din punct de vedere al formei, al stării energetice și distribuției spațiale. Hibridizarea are loc în momentul formării legăturilor chimice, când atomii trec într-o stare excitată (stare de valență). Ca rezultat al hibridizării, molecula devine mai stabilă, deoarece aranjamentul spațial al perechilor de electroni de legătură în orbitalii de valență se realizează în așa fel încât repulsiile care se manifestă între electroni sunt minime.

Pentru multe molecule, hibridizarea conduce la un set de orbitali atomici hibrizi, cu o distribuție asimetrică a norului electronic, care permit o suprapunere mai bună cu orbitalii altor atomi (atunci când atomii sunt suficient de apropiați, încât orbitalii individuali sunt capabili să se suprapună), conducând la o structură moleculară mai săracă în energie și caracterizată, în consecință, de existența unor legături mai puternice.

Inițial, conceptul de hibridizare a fost dezvoltat pentru sisteme chimice simple. Ulterior, a cunoscut o dezvoltare evidentă, fiind considerat astăzi drept un instrument de studiu important al structurii compușilor organici. Există un număr limitat de tipuri de hibridizare.

Hibridizarea digonală (sp) se întâlnește la elemente din perioada 2, în compuși de tipul BeH_2, $BeCl_2$, CO_2, CS_2, N_2O, HCN. Elementele din perioada a doua au volum mic, putând realiza o întrepătrundere accentuată a orbitalilor atomici.

Hibridizarea sp se realizează prin combinarea unui orbital s cu un orbital p, având drept rezultat doi orbitali hibrizi sp de energii egale, intermediare ca valoare față de energiile orbitalilor atomici participanți. Densitatea norului electronic este simetric distribuită. Dacă luăm în considerare exemplul atomului de beriliu (Be: Z=4, $1s^2 2s^2$), acesta are, în stare fundamentală, orbitalul 2s ocupat cu doi electroni cu spin opus și orbitalul p vacant. Este posibil saltul unui electron de pe orbitalul s pe orbitalul p, datorită diferenței energetice mici dintre cei doi orbitali. Orbitalii hibrizi rezultați au simetrie digonală, orientare liniară și formează între ei un unghi de 180° (fig. 19).

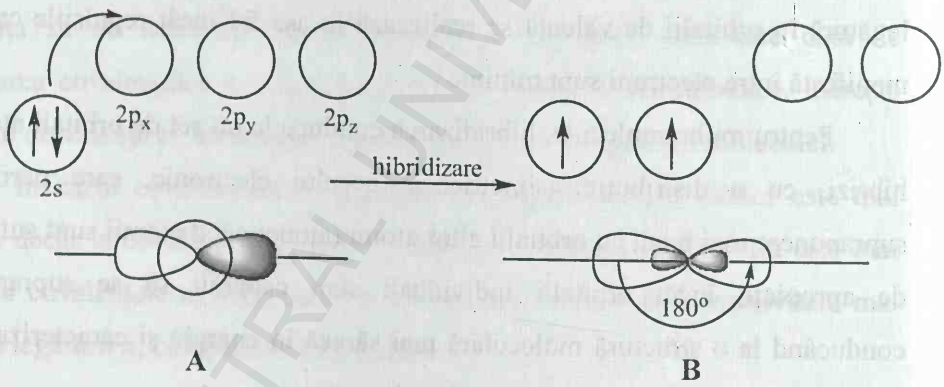


Figura 19. Reprezentare schematică a beriliului în stare fundamentală (A) și în stare hibridizată sp (B)

Orbitalii hibrizi formează legături chimice mult mai puternice decât orbitalii atomici puri.

La elementele tranziționale au loc hibridizări digonale de tip, ds, df, sf.

Hibridizarea trigonală (sp^2) se realizează prin combinarea unui orbital s cu doi orbitali p, rezultând trei orbitali hibrizi sp^2. În cazul borului (B: Z=5; $1s^2 2s^2 2p^1$) spre exemplu care, în stare fundamentală, are doi electroni pe

orbitalul 2s şi un singur electron pe orbitalul $2p_x$, hibridizarea conduce la obţinerea a trei orbitali hibrizi sp^2, cu aceeaşi formă şi energii egale, cu simetrie trigonală, adică cu densitate electronică maximă orientată spre vârfurile unui triunghi echilateral. Unghiurile dintre orbitalii hibrizi sunt de 120° (fig. 20).

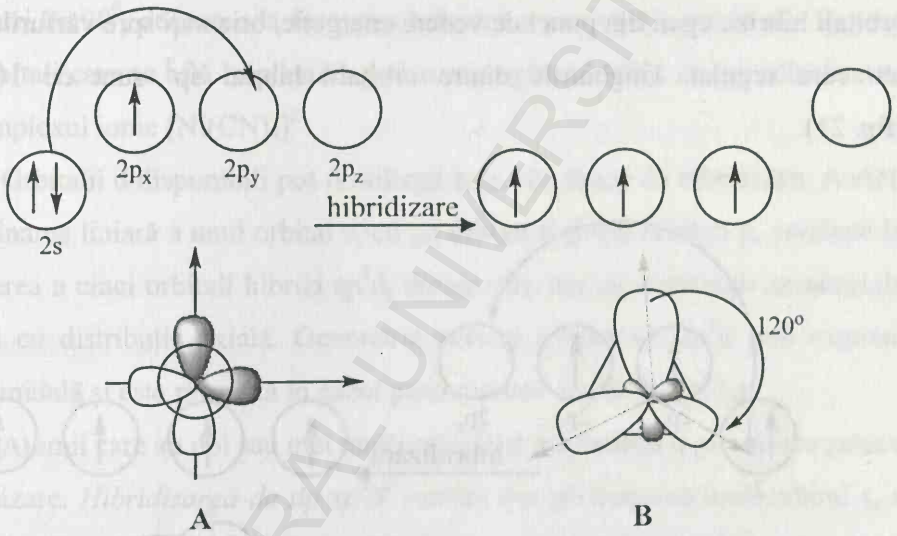


Figura 20. Reprezentare schematică a borului în stare fundamentală (**A**) şi în stare hibridizată sp (**B**)

Acest tip de hibridizare se întâlneşte în cazul unor compuşi din perioadele scurte, cum ar fi, de exemplu, trihalogenurile de bor (BX_3) sau trioxidul de sulf (SO_3).

Alte tipuri de hibridizări trigonale sunt hibridizările dp^2 şi d^2s.

Hibridizarea tetraedrică (sp^3) este cel mai cunoscut tip de hibridizare şi este caracteristic atomului de carbon. Atomul de carbon în stare fundamentală

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

are configurația electronică a ultimului strat $2s^2 2p^2$. Ca urmare, ar trebui să funcționeze ca element divalent, combinațiile de acest tip fiind puține (CO, CS). Experimental, s-a dovedit configurația tetraedrică a atomului de carbon.Electronii de pe orbitalul s se decuplează, unul dintre ei promovând pe orbitalul p, datorită diferenței mici de energie dintre orbitalii s și p. Cei patru orbitali rezultați, fiecare cu câte un electron se amestecă între ei formând patru orbitali hibrizi, egali din punct de vedere energetic, orientați spre vârfurile unui tetraedru regulat. Unghiurile dintre orbitalii hibrizi sp^3 sunt de 109°28' (fig. 21).

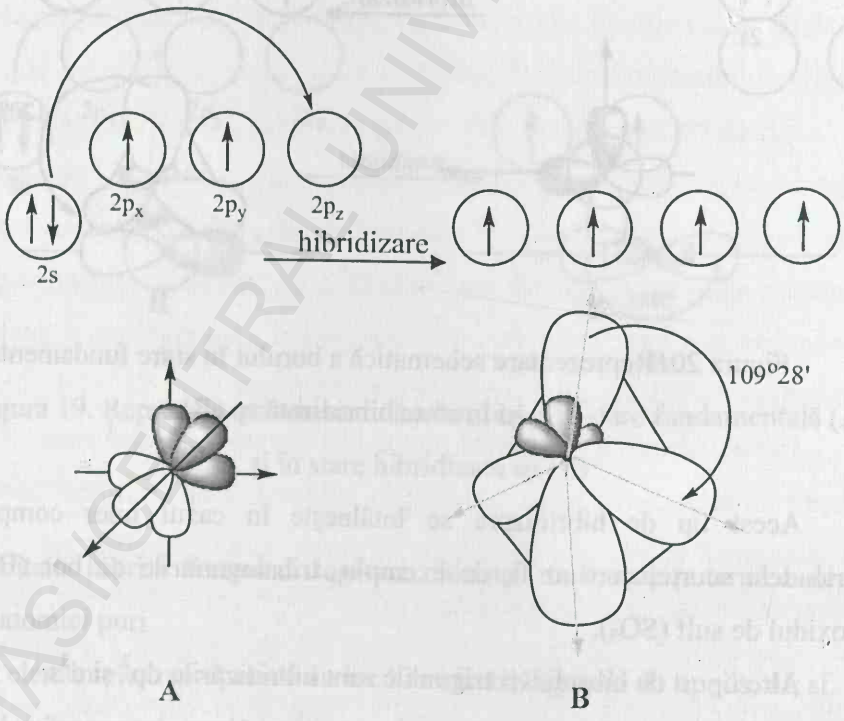


Figura 21. Reprezentare schematică a borului în stare fundamentală (A) și în stare hibridizată sp (B)

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Hibridizări de tip sp^3 se întâlnesc în structuri precum: CH_4, NH_3, NH_4^+, BF_4^-, BH_4^-, CCl_4 etc.

Atomii metalelor tranziționale și ai altor elemente pot utiliza orbitalii atomici d disponibili în hibridizare. Combinarea liniară a unui orbital s, cu doi orbitali p și un orbital d, în urma căreia rezultă patru orbitali hibrizi (sp^2d) se numește *hibridizarea de tip* sp^2d. Aceștia au o distribuție plan-pătratică cu unghiuri de 90^0, deoarece la formarea hibridului participă orbitalii d_{xy}, s, p_x și p_y, orbitali care se află în planul x,y. Un exemplu de astfel de hibridizare este în complexul ionic $[Ni(CN)_4]^{2-}$.

Orbitalii d disponibili pot fi utilizați și la alte tipuri de hibridizări. Astfel, combinarea liniară a unui orbital s, cu un orbital d și trei orbitali p, conduce la obținerea a cinci orbitali hibrizi sp^3d, dintre care trei cu distribuție ecuatorială și doi cu distribuție axială. Geometria acestei *hibridizări* sp^3d este trigonal bipiramidală și este prezentă în cazul pentaclorurii de fosfor (PCl_5).

Atomii care au doi sau mai mulți orbitali d disponibili îi pot utiliza pentru hibridizare. *Hibridizarea de tip* sp^3d^2 rezultă din participarea unui orbital s, a trei orbitali p și doi orbitali d, rezultând șase orbitali hibrizi sp^3d^2, echivalenți din punct de vedere geometric și energetic. Structura geometrică este a unui octaedru (opt fețe sub formă de triunghiuri echilaterale cu un plan ecuatorial sub formă de pătrat). Orbitalii adiacenți se află unii în raport cu ceilalți la un unghi de 90°, iar cei neadiacenți la un unghi de 180°. Exemple de compuși unde este prezentă hibridizarea sp^3d^2 sunt hexafluorura de sulf (SF_6), hexafluorura de uraniu (UF_6) etc.

Metoda orbitalilor moleculari consideră edificiul molecular ca un tot unitar. Nucleele atomice formează scheletul moleculei, în timp ce electronii aflați în câmpul electric nuclear se repartizează în orbitalii moleculari pe

niveluri energetice succesive existente sau apărute odată cu formarea moleculei. La combinarea orbitalilor atomici se produc trei tipuri de orbitali moleculari:

- orbitali de legătură σ sau π, cu energii diminuate comparativ cu orbitalii atomici puri şi densitate electronică suprapusă;
- orbitali de antilegătură σ* sau π*, cu energii superioare orbitalilor atomici puri şi densitate electronică nesuprapusă;
- orbitali de nelegătură, în care se află perechi de electroni neimplicaţi în legătura chimică.

Electronii nu mai sunt localizaţi la o legătură sau alta, ci sunt delocalizaţi, aparţin edificiului molecular în întregul lui. Electronii se diferenţiază între ei din punct de vedere energetic în:

- electroni de legătură (lianţi), a căror energie se diminuează la formarea legăturii;
- electroni de antilegătură (antilianţi), a căror energie creşte la formarea moleculei;
- electroni de nelegătură (nelianţi), care nu îşi modifică energia la formarea moleculei (aceştia sunt electronii straturilor inferioare).

Calcule matematice arată că o covalenţă se realizează prin combinarea a doi orbitali atomici (de aceeaşi simetrie), rezultând doi orbitali moleculari, unul mai sărac în energie, ca urmare mai stabil (orbital molecular de legătură) şi altul mai bogat în energie, mai puţin stabil (orbital de antilegătură). Generalizând, putem spune că prin combinarea liniară a n orbitali atomici se formează n orbitali moleculari, din care jumătate (n/2) sunt orbitali moleculari de legătură şi jumătate (n/2) orbitali moleculari de antilegătură.

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Completarea cu electroni a orbitalilor moleculari se face cu respectarea regulilor şi principiilor de completare cu electroni a orbitalilor atomici (regula lui Hund, principiul lui Pauli, principiul ocupării cu electroni în ordinea creşterii energiei). Completarea cu electroni începe cu orbitalul de legătură, care se ocupă cu maximum doi electroni cu spin opus, şi continuă cu cel de antilegătură.

În cazul *moleculelor diatomice homonucleare* (molecule rezultate prin legarea a doi atomi identici), contribuţiile atomilor la formarea legăturii sunt egale.

Considerând exemplul cel mai simplu al formării moleculei de H_2, combinarea celor doi orbitali atomici 1s conduce la obţinerea a doi orbitali moleculari, un orbital molecular de legătură (σ_{1s}), ocupat de doi electroni cu spin antiparalel, şi un orbital molecular de antilegătură (σ_{1s}^*), neocupat cu electroni (fig. 22).

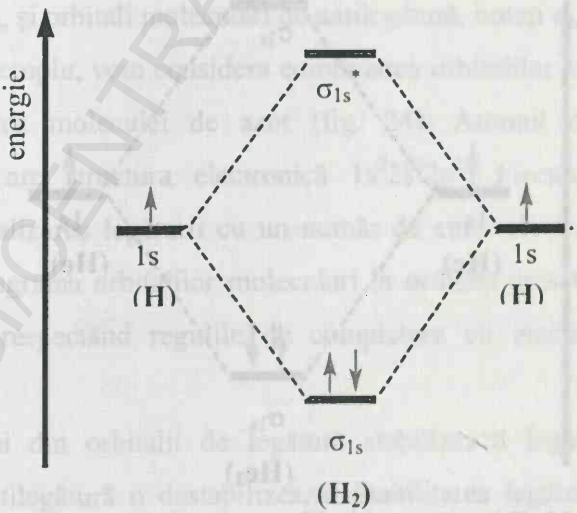


Figura 22. Diagrama orbitalilor moleculari în molecula de hidrogen

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Față de energia orbitalilor atomici 1s ai hidrogenului, energia orbitalilor moleculari de legătură este mai scăzută, ceea ce le conferă o mai mare stabilitate, iar a orbitalilor moleculari de antilegătură este mai ridicată (conducând la instabilitate).

Dacă molecula de hidrogen este excitată cu o cuantă de energie, a cărei valoare este corespunzătoare diferenței de energie dintre cei doi orbitali, de legătură și de antilegătură, un electron din orbitalul de legătură poate fi decuplat și promovat pe orbitalul de antilegătură. Aceasta presupune, de fapt, desfacerea legăturii covalente, având drept rezultat regenerarea atomilor de hidrogen.

Dacă am realiza o diagramă pentru heliu (He), vom putea constata că atât orbitalul de legătură, cât și cel de antilegătură, sunt ocupate cu electroni (fig. 23).

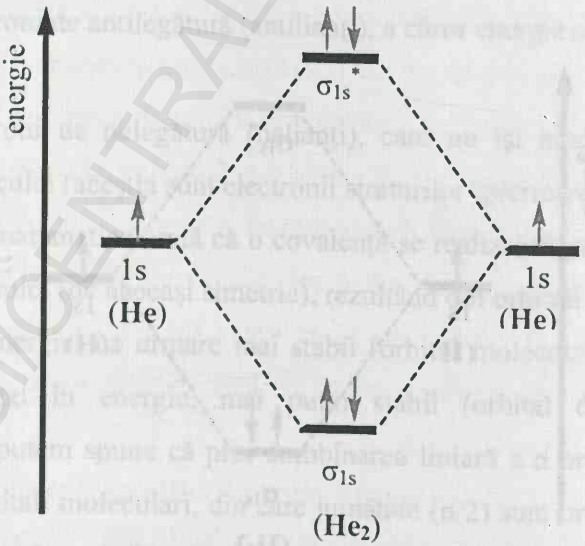


Figura 23. Diagrama orbitalilor moleculari în molecula de heliu

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această distribuție dovedește faptul că nu există heliu în formă moleculară, deoarece pentru ca o moleculă să fie stabilă este nevoie ca în orbitalii de legătură să se găsească un număr mai mare de electroni decât în orbitalii de antilegătură.

În condițiile în care pentru formarea unei molecule interacționează orbitali atomici din subnivelul p, apar două tipuri de orbitali moleculari, orbitali σ (de legătură și de antilegătură) și orbitali π (de legătură și de antilegătură).

Orbitalii de legătură și de antilegătură σ sunt formați prin combinarea a doi orbitali atomici p_x situați de-a lungul axei care leagă nucleele atomice. Orbitalul molecular de antilegătură (σ_{px}^*) este mai bogat în energie și, ca urmare, mai puțin stabil comparativ cu orbitalul molecular de legătură (σ_{px}).

Orbitalii moleculari de legătură și de antilegătură π rezultă din combinarea orbitalilor atomici p_y și p_z, situați în plan perpendicular pe axa ce leagă nucleele atomice. Prin urmare, vor rezulta orbitali moleculari de legătură, notați π_{py} și π_{pz}, și orbitali moleculari de antilegătură, notați π_{py}^* și π_{pz}^*.

Drept exemplu, vom considera combinarea orbitalilor atomici ai azotului pentru formarea moleculei de azot (fig. 24). Atomul de azot în stare fundamentală are structura electronică $1s^2 2s^2 2p^3$. Fiecare atom de azot participă la realizarea legăturii cu un număr de cinci electroni. Electronii se plasează în diagrama orbitalilor moleculari în ordinea crescătoare a nivelelor energetice și respectând regulile de completare cu electroni a orbitalilor moleculari.

Electronii din orbitalii de legătură stabilizează legătura, iar cei din orbitalii de antilegătură o destabilizează. Stabilitatea legăturii este apreciată prin ordinul de legătură. *Ordinul de legătură* dintre atomi este egal cu diferența

dintre numărul perechilor de electroni de pe orbitalii de legătură şi numărul perechilor de electroni de pe orbitalii de antilegătură. Valoarea ordinului de legătură indică numărul de legături formate între cei doi atomi prin combinarea orbitalilor atomici.

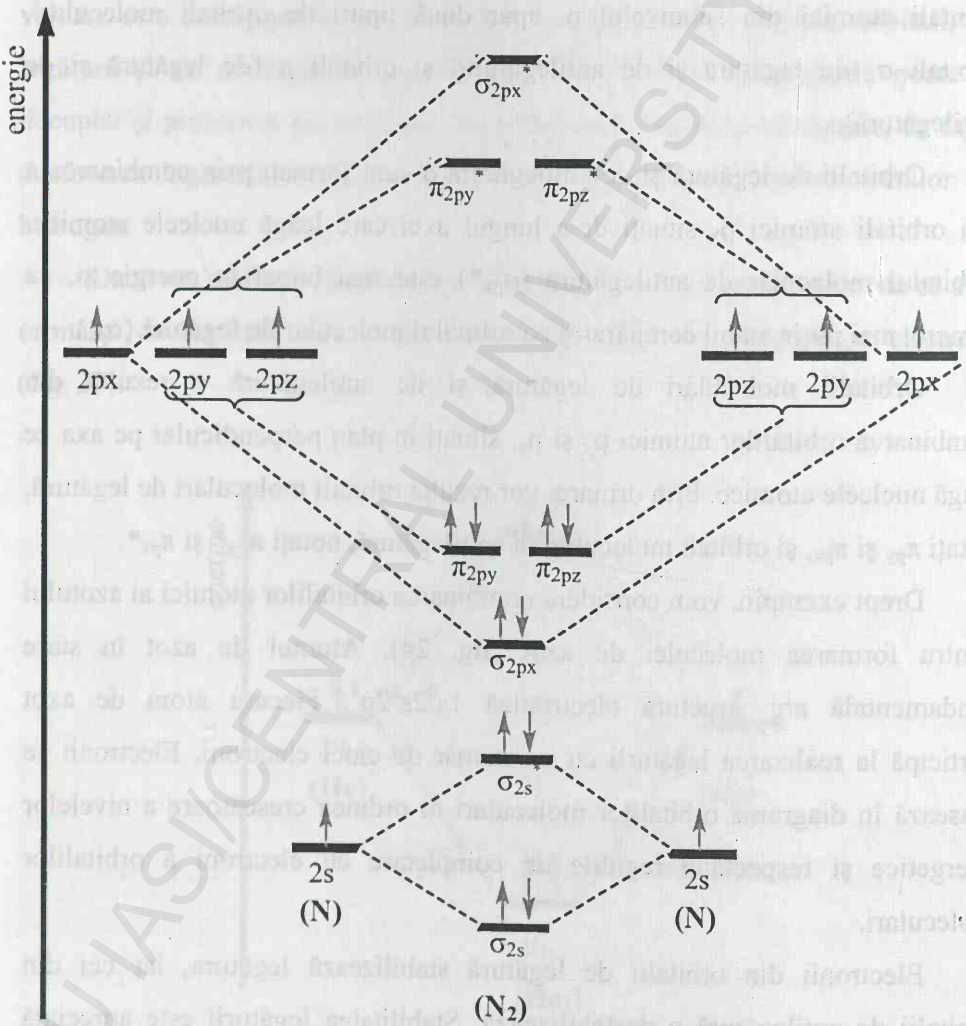


Figura 24. Diagrama orbitalilor moleculari în molecula de azot

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Luând în considerare exemplele discutate anterior, constatăm că:

- în cazul moleculei de hidrogen, este ocupat orbitalul de legătură iar cel de antilegătură nu, rezultând că ordinul de legătură este unu (1-0=1). În molecula de hidrogen există, prin urmare, o legătură covalentă σ care unește cei doi atomi. Molecula rezultată este mai stabilă decât sistemul format din doi atomi liberi;
- în cazul heliului, atât orbitalul de legătură, cât și cel de antilegătură, sunt ocupate cu câte o pereche de electroni, așa încât ordinul de legătură este zero și, ca urmare, molecula de heliu (He_2) nu există;
- în cazul moleculei de azot, ordinul de legătură este 4-1=3. Atomii de azot sunt legați prin legătură triplă, formată dintr-o covalență σ și două covalențe π.

În cazul *moleculelor diatomice heteronucleare* (molecule rezultate prin legarea a doi atomi diferiți), contribuțiile atomilor la formarea legăturii sunt inegale. În aceste situații diagramele orbitalilor moleculari devin mai complexe, din cauză că nivelurile energetice ale atomilor participanți la realizarea legăturii nu sunt aceleași, iar numărul de electroni implicați diferă. Un exemplu simplu îl constituie formarea moleculei de oxid de azot (NO), unde orbitalii sunt similari, dar nu identici (fig. 25).

În cazul anumitor specii poliatomice, electronii din orbitalii moleculari π sunt delocalizați (distribuiți între doi atomi specifici). Această comportare determină creșterea stabilității moleculei în cauză.

Metoda orbitalilor moleculari se deosebește de metoda legăturii de valență prin aceea că nu condiționează formarea legăturilor chimice de prezența unei perechi de electroni cuplați, deoarece un orbital molecular poate fi ocupat și de un singur electron.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

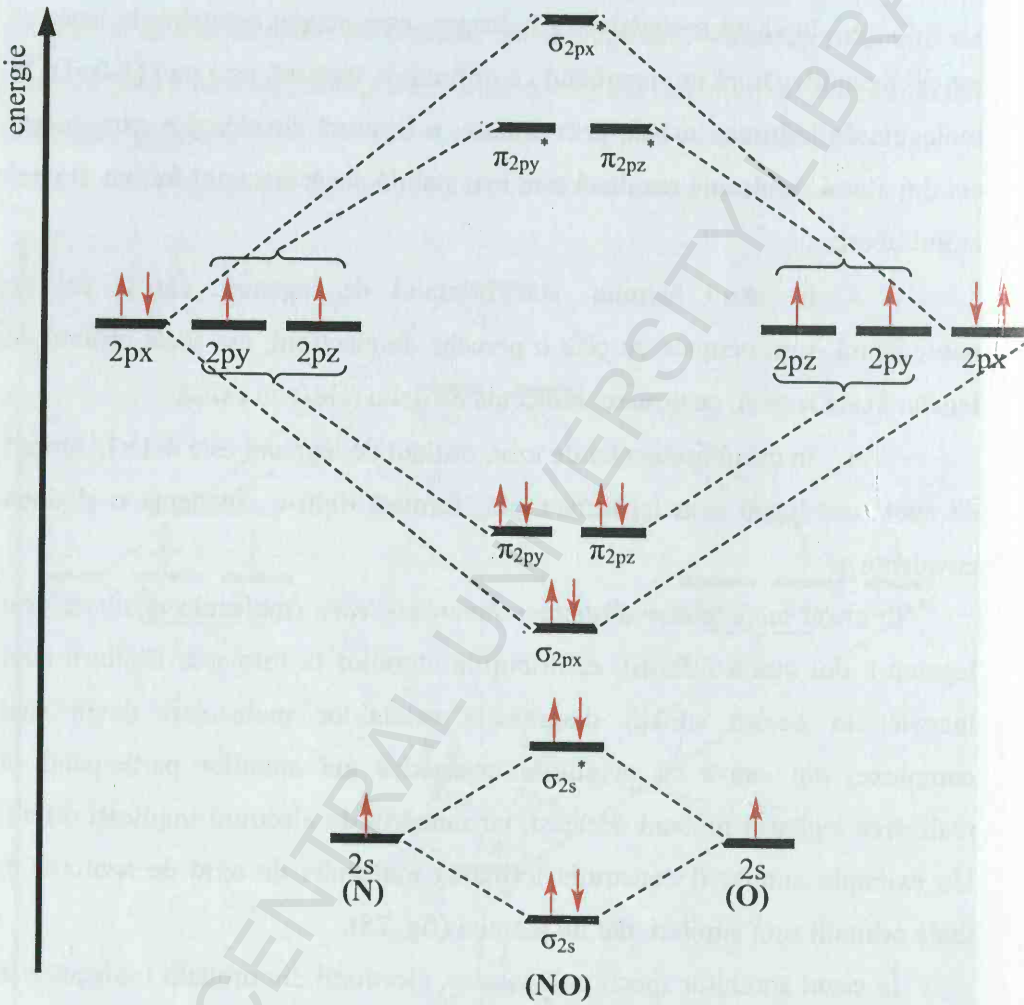


Figura 25. Diagrama orbitalilor moleculari în molecula de oxid de azot

În conformitate cu metoda orbitalilor moleculari, o moleculă este stabilă dacă numărul perechilor de electroni din orbitalii moleculari de legătură este mai mare decât numărul perechilor de electroni din orbitalii moleculari de antilegătură.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Privită prin prisma caracteristicilor sale, legătura covalentă este o legătură puternică, saturată, rigidă (atomii ocupă poziții fixe), orientată în spațiu, putându-se forma în număr nelimitat. Legătura covalentă se polarizează atunci când se realizează între atomi cu afinități diferite de electroni. Energia sa este de 30÷200 Kcal/mol. Lungimea legăturii este de 1,2÷2,4 Å. Participarea legăturii covalente de tip π determină creşterea energiei de legătură şi micşorarea lungimii legăturii.

Legătura covalentă este caracteristică anumitor substanțe anorganice şi compuşilor organici.

Referitor la *proprietățile compuşilor covalenți* acestea sunt dependente de forțele care se manifestă între atomi. Datorită forțelor intermoleculare slabe, compuşii covalenți se găsesc, în general, în stare lichidă (H_2O, HCl, Br_2) sau gazoasă (CO_2, H_2, Cl_2, NH_3) şi numai câteodată în stare solidă (I_2).

Stabilitatea termică a compuşilor covalenți, care este redată prin puncte de topire şi puncte de fierbere, este scăzută, deoarece la fierbere şi topire se desfac numai legăturile de tip van der Waals. Desfacerea legăturilor covalente ar conduce la valori mari ale acestor constante.

Compuşii covalenți sunt volatili, insolubili în apă (în general), puțin solubili în solvenți organici polari şi solubili în solvenți organici nepolari.

În stare solidă compuşii covalenți cristalizează în rețele atomice sau moleculare. Rețelele atomice conțin în nodurile lor atomi, iar forțele de legătură sunt covalențe. Tipul de hibridizare al atomilor determină în cristal o anumită orientare a particulelor. În cazul rețelelor moleculare, în nodurile rețelelor se află molecule care se atrag prin forțe van der Waals.

Compuşii covalenți sunt neelectroliți, nu conduc curentul electric nici în stare dizolvată nici în stare topită.

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA

4.1.3. *Legătura metalică*

Metalele, cele mai electronegative elemente din tabelul periodic, au o tendință puternică de a ceda electronii de valență pentru a forma ioni pozitivi. Electronii din stratul exterior se află la distanțe egale de nuclee, sunt slab atraşi de către acestea şi se mişcă liber printre şi în jurul cationilor metalici (fiecare atom dintr-un cristal de metal îşi aduce contribuția la stratul de valență al tuturor celorlalți atomi din cristal). Electronii de valență sunt descrişi adesea ca electroni delocalizați (nu au o poziție fixă) şi formează aşa numitul gaz electronic (fig. 26).

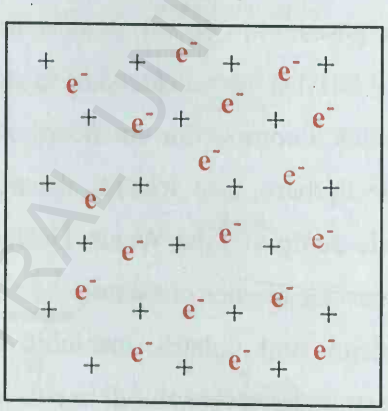


Figura 26. Diagrama stării metalice (e^- - electroni delocalizați; + - cationi metalici)

Existența particulelor încărcate diferit din punct de vedere electric determină apariția unor forțe electrostatice de atracție între ionii pozitivi şi electronii delocalizați, ceea ce conduce la o structură cristalină stabilă, denumită *legătură metalică*. Această tip legătură chimică, caracteristică

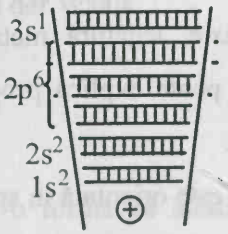
BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

metalelor, este diferită atât de legătura ionică, cât şi de cea covalentă dar, în anumite privinţe, este considerată o combinaţie a acestora.

Modelul mecanismului legăturii metalice, care tinde să fie acceptat şi aplicat de majoritatea cercetătorilor, este cel descris de metoda orbitalilor moleculari, denumită şi *teoria benzilor de energie.* Această teorie consideră legătura metalică drept o legătură covalentă puternic delocalizată în câmpul tuturor nucleelor. Orbitalii moleculari formează benzi de energie.

În conformitate cu teoria benzilor de energie, există diferenţe între energia electronilor dintr-un atom izolat al unui metal şi cea a atomilor din reţeaua metalică. Într-un atom izolat, electronii aparţin anumitor niveluri energetice. În cazul unui metal în stare compactă, numai electronii din apropierea nucleului ocupă nivelurile lor energetice. Nivelurile energetice superioare ale atomilor care alcătuiesc reţeaua respectivă, sunt ocupate de electronii de valenţă, sunt contopite şi formează aşa numitele *benzi de energie.* Electronii din aceste benzi sunt mai mobili, fiind atraşi mai puţin de nuclee şi aparţin tuturor atomilor dintr-un cristal metalic.

La atomul izolat de sodiu, spre exemplu, a cărui structură electronică este Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, orbitalii atomici se transformă în totalitate în orbitali moleculari de legătură şi orbitali moleculari de antilegătură neîntrepătrunşi (fig. 27).



Na

Figura 27. Diagrama benzilor de energie într-un atom izolat de sodiu

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul unui cristal de sodiu, electronii orbitalilor 1s 2s 2p sunt localizați la fiecare atom în orbitali de legătură şi antilegătură, iar electronii din orbitalul 3s există într-o bandă superioară numită bandă de energie (fig. 28). Această bandă se împarte, la rîndul ei, în banda de valență (cuprinde electronii 3s dispuşi în orbitali moleculari de legătură) şi banda de conducție (cuprinde orbitalii moleculari de antilegătură), bandă care de obicei este liberă.

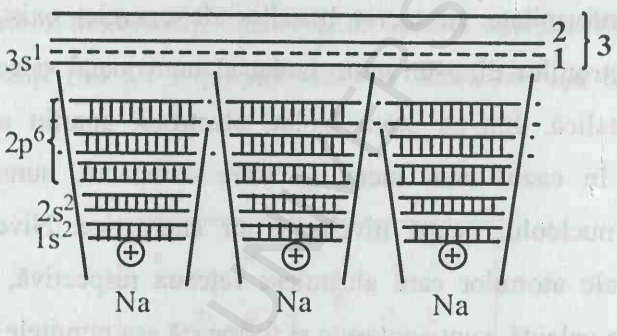


Figura 28. Diagrama benzilor de energie într-un cristal de sodiu
(**1** – bandă de valență; **2** – bandă de conducție; **3** – bandă de energie)

La aplicarea unei diferențe de potențial sau la încălzire, electronii pot trece din banda de valență în banda de conducție. Prin această comportare se explică conductibilitatea electrică şi termică a metalelor. Legătura metalică se exprimă prin numărul de electroni pe care un atom îi pune la dispoziția întregii rețele metalice. În concluzie, legătura metalică este o legătură covalentă, puternic delocalizată, care poate explica proprietățile metalelor în funcție de configurația lor electronică.

Legătura metalică nu este orientată în spațiu, ceea ce explică proprietatea metalelor de a adopta structuri foarte compacte, nu este localizată sau saturată.

BCU MOLDOVA STATE UNIVERSITY LIBRARY

Tăria acestei legături de tip special ce se stabileşte între atomii unui metal în reţeaua cristalină a acestuia depinde de natura metalului.

Prezenţa electronilor mobili comuni ai reţelei metalice care reflectă lumina explică proprietăţi precum opacitatea şi luciul metalic. Culoarea metalelor este alb-cenuşie (reflectă aproape total lumina), cu excepţia cuprului (Cu), care este roşcat (are capacitatea de a absorbi radiaţia albastră), şi a aurului (Au), care are culoare galbenă (are capacitatea de a absorbi radiaţia verde). Plasticitatea, ductilitatea (prelucrare în fire), maleabilitatea (prelucrare în foi subţiri), rezistenţa la solicitări mecanice, insolubilitatea în solvenţi obişnuiţi etc. sunt proprietăţi specifice metalelor, atribuite unor interacţiuni puternice între atomi.

Toate proprietăţile metalelor sunt dependente de natura metalului şi variază de la un metal la altul.

4.2 Legături chimice intermoleculare

Diferite particularităţi ale unor proprietăţi fizice ale substanţelor în stare lichidă pot fi explicate prin existenţa unor asociaţii de molecule. Aceste asociaţii iau naştere datorită atracţiei moleculelor prin forţe de legătură slabe, mult mai slabe decât legăturile chimice. Aceste legături sunt legătura de hidrogen şi legătura prin forţe van der Waals.

4.2.1. Legătura de hidrogen

Legătura de hidrogen este o formă de atracţie intermoleculară relativ puternică; ea se manifestă datorită unor forţe de natură electrostatică. Această legătură este prezentă în combinaţii care conţin în moleculă atomi de hidrogen

(de unde şi numele acestei legături), legaţi covalent de atomi puternic electronegativi (Cl, N, O, F). În aceste condiţii, norul de electroni σ este atras mai puternic de elementul electronegativ. Hidrogenul, încărcat parţial pozitiv, exercită atracţie asupra unei perechi de electroni neparticipanţi de la un element electronegativ vecin, ceea ce conferă legăturii un caracter parţial ionic.

Spre exemplu, moleculele de apă (exemplul perfect pentru legătura de hidrogen), în stare solidă şi lichidă, sunt asociate prin legături de hidrogen (fig. 29). În stare de vapori, legăturile de hidrogen se desfac.

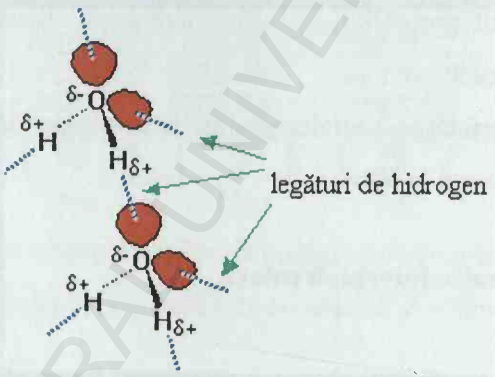


Figura 29. Reprezentarea legăturii de hidrogen în cazul a două molecule de apă - (•-pereche de electroni neparticipanţi) (www.chemguide.co.uk)

După modul de realizare, legătura de hidrogen poate fi intermoleculară şi intramoleculară.

Legătura de hidrogen intermoleculară se realizează între molecule, conducând la formarea de asociaţii moleculare. Orice moleculă care are un atom de hidrogen legat direct la un atom de oxigen sau azot este capabil să realizeze legături de hidrogen. Legăturile de hidrogen pot exista între molecule identice, diferite sau intre molecule şi ioni.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Exemple de legături de hidrogen intermoleculare sunt asociațiile moleculare ale multor substanțe anorganice (acid fosforic, acid boric, hidroxid de aluminiu etc.) şi organice (alcool metilic, acid oxalic etc.). Importanță biologică prezintă legăturile de hidrogen care se realizează între grupe hidroxil şi apă (fig. 30 **A**) , între grupe carboxil şi apă (fig. 30 **B**), între două lanțiri peptidice (fig. 30 **C**) sau între două perechi de baze complementare din structura ADN-ului (fig. 30 **D**).

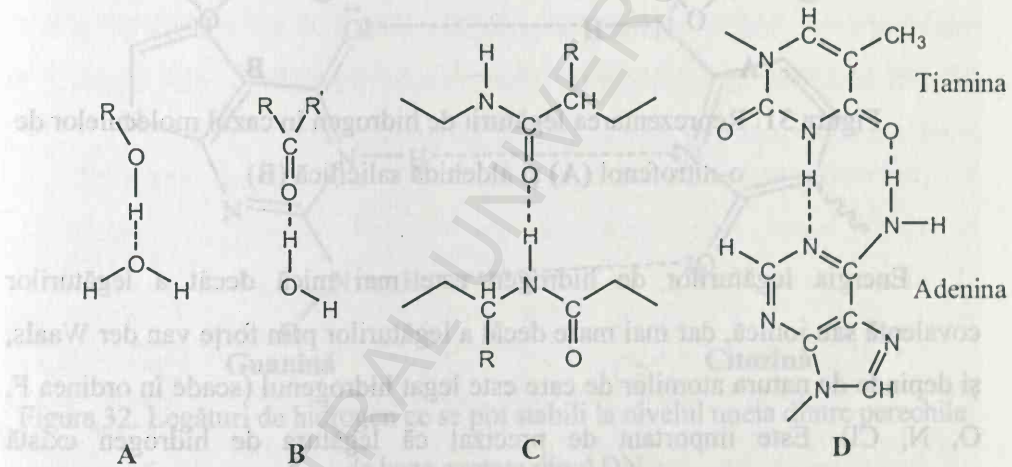
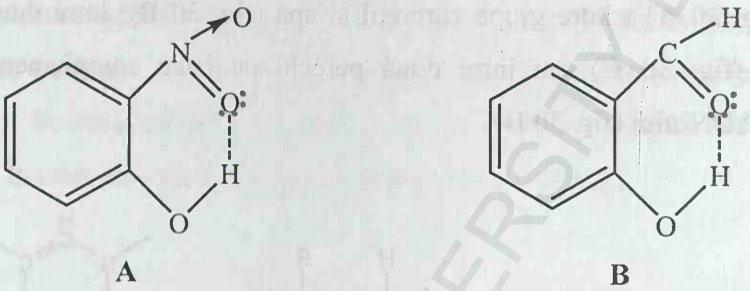


Figura 30. Legături de hidrogen importante din punct de vedere biologic

Legătura de hidrogen intramoleculară poate exista în interiorul diferitelor părți ale unei molecule. Acest tip de legătură conduce la formarea heterociclurilor, în cazul substanțelor care conțin în moleculă hidrogen şi un element ce poate genera legături de hidrogen, aflat în poziții care să permită interacțiunea. Această legătură este cea mai stabilă legătură de hidrogen atunci când determină închiderea unor cicluri de şase atomi. De exemplu, legături de

hidrogen intramoleculare pot apărea în cazul moleculelor de o-nitrofenol (între hidrogenul grupării hidroxil şi oxigenul grupării nitro) şi aldehidă salicilică (între hidrogenul grupării oxidril şi oxigenul grupării carbonil) (fig. 31).



A **B**

Figura 31. Reprezentarea legăturii de hidrogen în cazul moleculelor de o-nitrofenol (**A**) şi aldehidă salicilică (**B**)

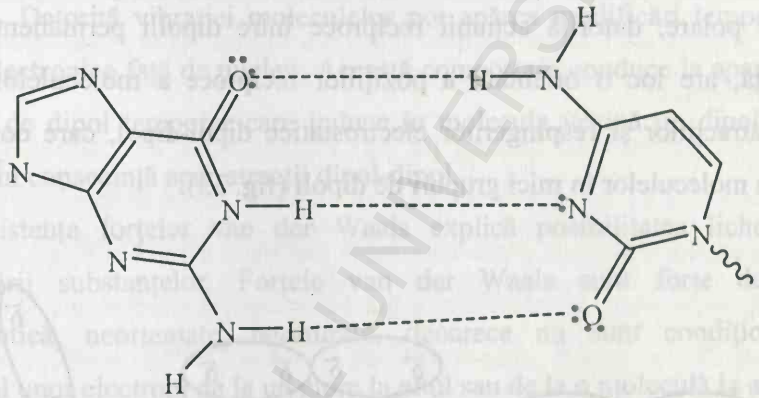
Energia legăturilor de hidrogen este mai mică decât a legăturilor covalentă sau ionică, dar mai mare decât a legăturilor prin forțe van der Waals, şi depinde de natura atomilor de care este legat hidrogenul (scade în ordinea F, O, N, Cl). Este important de precizat că legătura de hidrogen există independent de legăturile prin forțe van der Waals.

Legătura de hidrogen este responsabilă de formarea asociațiilor moleculare în stare lichidă, formarea de polimeri în stare solidă, formarea de heterocicluri etc.

Asociațiile moleculare de tipul $(H_2O)_n$, $(CH_3OH)_n$, $(HF)_n$ realizate prin legături de hidrogen sunt buni solvenți pentru compuşii organici care au în structura lor funcția hidroxil, carboxil, carbonil, amino etc. Legătura de hidrogen produce creşteri anormale ale unor constante fizice, cum ar fi temperatura de topire, temperatura de fierbere, solubilitatea etc.

BCU ASCENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Legătura de hidrogen are un rol important în determinarea configurației spațiale adoptate de proteine și acizi nucleici. În cazul acestor macromolecule legăturile care se realizează între anumite porțiuni ale aceleiași macromolecule determină o anumită configurație, care este responsabilă pentru rolul fiziologic sau biochimic al macromoleculelor respective. Structura de dublu helix a ADN-ului, spre exemplu, este determinată în mare măsură de legăturile de hidrogen existente între bazele azotate (fig. 32).



Guanină **Citozină**

Figura 32. Legături de hidrogen ce se pot stabili la nivelul uneia dintre perechile de baze azotate din ADN

Prezența legăturilor de hidrogen completează explicațiile legate de ușurința cu care se transformă proteinele și acizii nucleici.

Legătura de hidrogen rămâne încă insuficient explicată din punct de vedere al teoriilor mecanicii cuantice și fizicii.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.2.2. Legături prin forțe van der Waals

Forțele van der Waals sunt forțe de natură fizică, de stabilitate mică, ce se exercită între molecule nepolare, polare, precum și între atomii gazelor monoatomice lichefiate sau solidificate. Aceste forțe care apar ca urmare a polarizării mutuale și acționează la distanță mică se clasifică în:

- *legături dipol-dipol prin forțe de orientare* care se manifestă între molecule polare, datorită acțiunii reciproce între dipolii permanenți. Drept consecință, are loc o orientare a pozițiilor reciproce a moleculelor polare, datorită atracțiilor și respingerilor electrostatice dipol-dipol, care conduce la asocierea moleculelor în mici grupuri de dipoli (fig. 33).

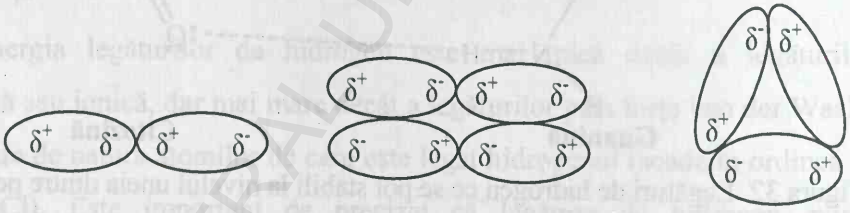


Figura 33. Reprezentare schematică a legăturii van der Waals prin forțe de orientare

- *legături prin forțe de inducție*, care se manifestă între o moleculă polară și una nepolară. În momentul apropierii, până la o distanță care să permită influențarea reciprocă a două astfel de molecule, există tendința ca electronii moleculei nepolare să fie atrași de sarcina parțială pozitivă a moleculei polare. Astfel, molecula polară induce un moment electric moleculei nepolare care devine dipol (fig. 34).

BCU IASI CENTRALA UNIVERSITARA LIBRARY

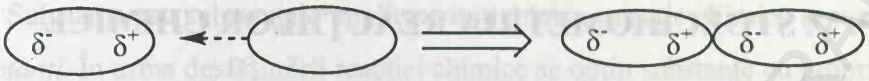


Figura 34. Reprezentare schematică a legăturii van der Waals prin forțe de inducție

Între cei doi dipoli apar forțe de atracție de natură electrostatică dipol-dipol.

- *legături prin forțe de dispersie* - forțe exercitate între molecule nepolare. Datorită vibrației moleculelor pot apărea modificări temporare ale orbitei electronice față de nucleu. Această comportare conduce la apariția unui moment de dipol temporar care induce în molecula vecină un dipol orientat contrar. În consecință apar atracții dipol-dipol.

Existența forțelor van der Waals explică posibilitatea lichefierii și solidificării substanțelor. Forțele van der Waals sunt forțe de natură electrostatică, neorientate, nesaturate, deoarece nu sunt condiționate de transferul unor electroni de la un atom la altul sau de la o moleculă la alta.

Energia acestor interacțiuni este dependentă de dimensiunea și forma moleculelor implicate, diminuând odată cu creșterea distanței dintre molecule. Se manifestă între atomi neutri sau între molecule cu învelișuri electronice stabile.

BCU IAȘI/CENTRU VECHI LIBRARY

CAP. V. STOECHIOMETRIA REACȚIILOR CHIMICE

5.1. Stoechiometria – definiție și instrumente de lucru

Stoechiometria este o ramură a chimiei care se ocupă cu studiul raporturilor cantitative dintre elemente în combinațiile chimice sau în reacțiile chimice la care acestea participă. Termenul de stoechiometrie provine din cuvintele grecești *stoikheion*=element și *metron*=măsură și se poate traduce prin a măsura un element.

Stoechiometria se bazează pe legi fundamentale ale chimiei cum ar fi legea conservării masei, legea proporțiilor definite, legea proporțiilor multiple, legea proporțiilor reciproce, legea volumelor gazoase a lui Gay Lussac.

Aproape toate elementele chimice (cu excepția gazelor rare și metalelor nobile) există în natură sub formă de combinații. În aceste combinații, elementele se află într-un raport, care se exprimă cu ajutorul formulei brute. Sunt numeroase cazurile în care formula brută se dovedește insuficientă pentru a exprima rapoartele de amestecare ale elementelor (compoziția unei substanțe), iar informații suplimentare oferă formula moleculară.

Proporțiile în care există elementele chimice în combinații sunt definite cu ajutorul numerelor de oxidare ale elementelor (aliajele reprezintă excepții).

Instrumentele cu care operează stoechiometria sunt formulele chimice, ecuațiile chimice, greutățile atomice și greutățile moleculare.

5.2. Reacții chimice

Reacția chimică este un proces în urma căruia are loc transformarea unei substanțe chimice (unor substanțe chimice) în una sau mai multe substanțe

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

noi. Substanța sau substanțele implicate inițial într-o reacție chimică se numesc *reactanți*. În urma desfășurării reacției chimice se obțin substanțe cu proprietăți diferite de ale reactanților, care se numesc *produși de reacție*.

Diversitatea largă a reacțiilor chimice face extrem de dificilă clasificarea acestora. Dacă luăm în considerare criteriul chimic, reacțiile sunt:

- reacții chimice fără modificarea stării de oxidare;
- reacții chimice cu modificarea stării de oxidare.

5.2.1.*Reacții chimice fără modificarea stării de oxidare*

Aceste reacții sunt:

- reacții chimice de combinare

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

- reacții chimice de descompunere

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

- reacții chimice cu formare de precipitat

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + HNO_3$$

- reacții chimice cu transfer de protoni: a) reacții de ionizare
  b) reacții de hidroliză
  c) reacții de neutralizare

a) *Reacțiile de ionizare sau proteolitice* (disociere electrolitică) sunt reacțiile chimice care se desfășoară cu transferarea unui proton care provine de la un acid, la moleculele apei (care poate funcționa ca bază) sau la moleculele unei baze (alta decît apa):

BCU "MIHAIL EMINESCU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

$$H^+ + HOH \rightleftharpoons H_3O^+$$

sau

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons (NH_4^+ + Cl^-)$$

$$NH_3 + HOH \rightleftharpoons (NH_4^+ + OH^-)$$

$$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$$

Teoria proteolitică admite că reacțiile acido-bazice au loc cu transfer de protoni, baza fiind acceptorul de proton.

$$CH_3\text{-}COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3\text{-}COO^- + H_3O^+$$

acid **bază** **bază** **acid**

Conform acestei teorii, acizii şi bazele pot fi molecule neutre, anioni şi cationi. În exemplele noastre, *acizi* sunt acidul acetic, acidul clorhidric, anionul sulfat acid, ionul amoniu, ionul hidroniu, apa, iar *baze* sunt amoniacul, apa, anionul sulfat acid, anionul clor. Apa poate, prin urmare, să aibă atât caracter acid, cât şi bazic.

Tăria acizilor şi bazelor se apreciază prin constanta de aciditate (K_a) şi respectiv constanta de bazicitate (K_b). Valori mari ale constantelor de aciditate sau bazicitate se regăsesc la acizii tari şi, respectiv, bazele tari, iar valori mici la acizii, respectiv, bazele slabe. În conformitate cu legea acțiunii maselor, la temperatură constantă, raportul dintre produsul concentrațiilor produşilor de reacție şi produsul concentrațiilor reactanților este constant. Dacă soluția este diluată, concentrația solventului poate fi considerată constantă şi se poate include în constanta de aciditate sau bazicitate.

În cazul unei reacții dintre un acid (HA) şi apă:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

$$K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$$

În cazul unei reacții dintre o bază (B) și apă:

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$$

$$K_b = [BH^+][HO^-]/[B]$$

În funcție de acest criteriu, acizii și bazele sunt tari, slabi și foarte slabi.

Pentru măsurarea aciditătii și bazicității substanțelor, s-au introdus noțiunile de *pH* și *pOH*.

pH-ul reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor hidroniu (H_3O^+) sau al activității ionilor hidroniu:

$$pH = -\lg [H_3O^+] \quad \text{sau} \quad pH = -\lg a_{HO}$$

pOH-ul, opus pH-ului, reprezintă logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor hidroxil (HO^-) sau al activității ionilor de hidroxil:

$$pOH = -\lg [HO^-] \quad pOH = -\lg a_{HO}$$

În apa pură, concentrația ionilor hidroniu este egală cu concentrația ionilor hidroxil:

$$[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$$

Din această egalitate rezultă că:

$$pH = pOH = 7, \text{ adică } pH + pOH = 14.$$

În condițiile în care $[H_3O^+] > [HO^-]$, rezultă că $[H_3O^+] > 10^{-7}$ adică $pH < 7$. Ca urmare, pH-ul are valori cuprinse în intervalul de la 1 la 7 iar soluția are *caracter acid.*

Atunci când $[H_3O^+] = [HO^-] = 10^{-7}$, condiție care conduce la $pH = pOH = 7$ soluția respectivă are *caracter neutru.*

BCU "CAROL I" UNIVERSITY LIBRARY

Dacă $[H_3O^+] < [HO^-]$, rezultă că $[H_3O^+] < 10^{-7}$, adică pH > 7. Ca urmare, pH-ul are valori cuprinse în intervalul de la 7 la 14, iar soluția are *caracter bazic.*

Determinarea calitativă a pH-ului se realizează cu ajutorul indicatorilor de pH (indicatori acido-bazici). Indicatorii de pH sunt substanțe chimice organice, a căror culoare depinde de pH-ul soluției în care sunt dizolvate(forma acidă este colorată diferit de forma bazei sale conjugate), și care produc colorație ușor de observat la concentrații foarte mici, astfel încât pH-ul să nu fie, practic, influențat de prezența lor.

În funcție de proprietatea pe care și-o modifică odată cu modificarea pH-ului, indicatorii de pH sunt: indicatori de culoare, indicatori fluorescenți, indicatori turbidimetrici, indicatori de adsorbție. Cei mai utilizați indicatori de culoare sunt prezentați în tabelul X.

Tabel X. Tipuri de indicatori de pH

Denumire indicator	Mod de întrebuințare	Culoare		Interval de viraj (pH)
		Mediu acid	Mediu bazic	
acid picric	soluție apoasă 1%	incolor	galben	0,0-1,3
albastru de timol	soluție apoasă 0,1%	roșu	galben	1,2-2,8
tropeolină 00	soluție 0,1% în alcool 50%	roșu	galben	1,3-3%
metiloranj	soluție apoasă 0,1%	roșu	galben	3,1-4,4
albastru de bromfenol	soluție apoasă 0,1%	galben	albastru-violet	3,0-4,6
albastru de bromcrezol	soluție apoasă 0,1%	galben	albastru	4,0-5,6
roșu metil	soluție 0,1% în alcool	roșu	galben	4,4-6,2

BCU "ASIC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

	20%			
albastru de bromtimol	soluţie apoasă 0,1%	incolor	galben	6,2-7,6
roşu de crezol	soluţie apoasă 0,1%	galben	roşu	7,2-8,8
naftolftaleină	soluţie 0,1% în alcool 70%	roz-galben	verde	7,3-8,7
tropeolină 000	soluţie apoasă 0,1%	galben	roşu-roz	7,6-8,9
albastru de timol	soluţie apoasă 0,1%	incolor	roşu	8,0-9,6
fenolftaleină	soluţie 0,1% în alcool 70%	incolor	roşu	8,2-10
timolftaleină	soluţie 0,1% în alcool 90%	incolor	albastru	9,4-10,6
tropeolină 0	soluţie apoasă 0,1%	galben	portocaliu închis	11,0-13,0

Intervalul de viraj este intervalul de pH între limitele căruia se modifică culoarea indicatorului şi este influenţat de o serie de factori, printre care concentraţia indicatorului, temperatură, natura solventului etc. Intervalul de viraj se situează în limita a 1÷2 unitaţi de pH (fig. 35).

Măsurători precise se efectuează prin utilizarea indicatorilor de pH în combinaţie cu metode spectrofotometrice sau prin utilizarea unor aparate de măsură speciale numite pH-metre.

pH-ul este un indicator important în controlul, analiza şi reglarea desfăşurării celor mai multe procese tehnologice, precum şi în analiza produselor finite. Măsurarea pH-ului este de asemenea extrem de utilă în practica şi cercetările agrochimice. Cunoaşterea pH-ului este importantă în biochimie, medicină, analiza apelor,etc.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

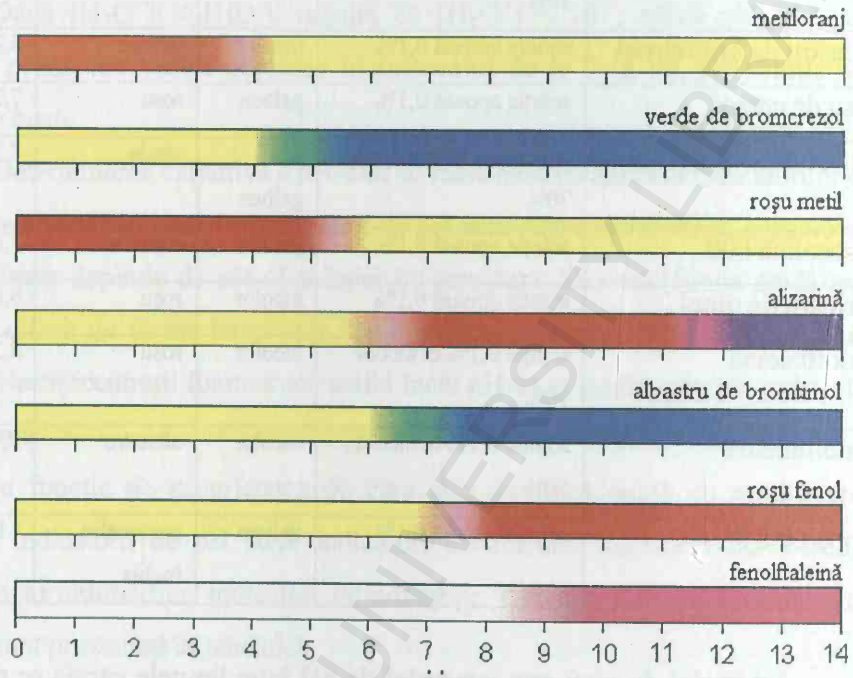


Figura 35. Reprezentarea paletei de culori a unor indicatori acido-bazici în raport cu valoarea pH-ului (wwwedu.ge.ch/po/claparede/ph7/3mesurer_pH.html)

b) *Reacțiile de hidroliză* se desfăşoară între ionii unei sări dizolvate şi apă. Pentru ca o sare să hidrolizeze, trebuie să provină dintr-o reacție de neutralizare în care cel puțin unul din reactanți să fie un electrolit slab (substanță care are proprietatea de a conduce curentul electric). Soluția rezultată capătă caracter chimic de acid sau de bază, în funcție de componentul cu grad maxim de ionizare. Spre exemplu:

- hidroliza unei sări provenite dintr-un acid tare şi o bază slabă, cum ar fi clorura de amoniu (NH_4Cl), conduce la obținerea unei soluții cu caracter acid deoarece hidroxidul de amoniu rezultat fiind o bază slabă se ionizează

puțin, comparativ cu acidul clorhidric. În soluție rămân ioni de hidrogen (H^+), care conferă caracter acid soluției:

$$(NH_4^+ + Cl^-) + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + (H^+ + Cl^-)$$

- hidroliza unei sări provenite dintr-un acid slab și o bază tare, cum ar fi carbonatul de sodiu (Na_2CO_3), conduce la obținerea unei soluții cu caracter bazic:

$$(2Na^+ + CO_3^{2-}) + HOH \rightleftharpoons H_2CO_3 + (2Na^+ + 2HO^-)$$

- hidroliza unei sări rezultate dintr-un acid slab și o bază slabă, cum ar fi acetatul de amoniu (CH_3COONH_4), conduce la obținerea unei soluții al cărei caracter va depinde de gradele de ionizare ale acidului și bazei rezultate, ale căror constante de aciditate și respectiv bazicitate diferă.

$$(CH_3COO^- + NH_4^+) + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_4OH$$

Gradul de hidroliză, caracteristic acestor reacții, se definește ca fiind raportul dintre numărul de molecule hidrolizate și numărul de molecule dizolvate. Gradul de hidroliză crește odată cu gradul de diluție și temperatura.

Hidroliza are aplicații în biochimie (multe reacții implicate în metabolismul organismelor vii decurg în prezența unor enzime numite hidrolaze), chimia anorganică, chimia organică, industria chimică, agricultură (comportarea îngrășămintelor în sol) etc.

c) *Reacțiile de neutralizare* se desfășoară între un acid (HA) și o bază (BOH), având drept rezultat o sare (AB) și apă. Acest tip de reacții reprezintă una din căile generale de obținere a sărurilor și stau la baza titrărilor acido-bazice:

$$HA + BOH \rightleftharpoons AB + H_2O$$

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

5.2.1.1. Soluții tampon

Soluțiile de acizi şi baze îşi modifică pH-ul la diluare sau prin adaos de acid sau bază. Există soluții care, în condițiile menționate, îşi mențin pH-ul datorită proprietății de a opune rezistență elastică la mărirea sau micşorarea concentrației ionilor de hidrogen. Aceste soluții se numesc *soluții tampon*. Ele sunt formate din amestecuri ale unui acid slab şi o sare a acestuia cu o bază tare sau dintr-o bază slabă şi o sare a acestuia cu un acid tare. De exemplu:

H_2CO_3 - Na_2CO_3 (acid carbonic-carbonat de sodiu)

CH_3COOH - CH_3COONa (acid acetic-acetat de sodiu)

NH_4OH - NH_4Cl (hidroxid de amoniu-clorură de amoniu)

H_3PO_4 – NaH_2PO_4 (acid fosforic-fosfat monosodic)

NaH_2PO_4 – Na_2HPO_4 (fosfat monosodic-fosfat disodic)

Aceste soluții au un pH determinat, care variază puțin la adăugarea unor cantități mici de acid sau bază.

Mecanismul de acțiune al unei soluții tampon formată dintr-un acid slab (AH) şi o sare a acestuia cu o bază tare (ANa) este:

- la adăugarea unei cantități mici de acid tare, protonii sunt fixați de anionul sării rezultând molecule de acid slab, puțin disociate; concentrația protonilor, adică pH-ul soluției, nu se modifică sensibil.

$$(AH + ANa) + HCl \rightleftharpoons AH + AH + (Na^+ + Cl^-)$$

- dacă în soluția tampon se adaugă o cantitate mică dintr-o bază tare, ionii hidroxil ai acesteia sunt fixați de protonii acidului slab (sunt consumați în reacția cu acidul slab); rezultatul este că nu se modifică sensibil pH-ul.

$$(AH + ANa) + NaOH \rightleftharpoons ANa + ANa + H_2O$$

BCU "ASACHI" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul sistemelor tampon formate dintr-o bază slabă (BOH) și o sare a acesteia cu un acid tare (BCl), mecanismul de acțiune este:

- la adaosul unei cantități mici de acid tare pH-ul soluției tampon ramâne sensibil nemodificat deoarece protonii sunt consumați în reacția cu baza slabă;

$$(BOH + BCl) + HCl \rightarrow BCl + BCl + H_2O$$

- la adaosul unei cantități mici de bază tare, pH-ul sistemului tampon ramâne, de asemenea, sensibil nemodificat, deoarece grupele hidroxil sunt fixate de cationul sării;

$$(BOH + BCl) + NaOH \rightleftharpoons BOH + BOH + NaCl$$

În sistemele tampon, pH-ul depinde de constanta de aciditate și nu depinde de gradul de diluare decât în foarte mică măsură.

Capacitatea de menținere a pH-ului a soluțiilor tampon este diferită și se exprimă prin *indicele de tamponare*. Indicele de tamponare, mărime care caracterizează soluțiile tampon, este cantitatea de acid tare sau bază tare adăugate (exprimate în echivalenți la litru), raportată la variația corespunzătoare a pH-ului. Când capacitatea de tamponare a soluției tampon este depășită, pH-ul va fi dat de excesul de acid tare sau bază tare adăugate.

Alegerea amestecului tampon se face în funcție de valoarea pH-ului care trebuie menținut și de sistemul care trebuie tamponat.

Rezistența la modificarea pH-ului a soluțiilor tampon este vitală pentru organismele vegetale și animale. Avem în vedere faptul că reacțiile enzimatice care controlează metabolismul celular se desfășoară normal în condiții extrem de precise, la o valoare a pH-ului numită pH optim de acțiune, cu limite foarte apropiate și dependent de valorile lui extracelulare. Dacă pH-ul depășește anumite limite, activitatea enzimatică diminuează, enzima devine inactivă, uneori putându-se chiar denatura. Din acest motiv, menținerea pH-ului

BCU CLUJ-CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mediului intern este o condiție obligatorie a desfășurării activității metabolice a organismelor.

De exemplu, în cazul organismului animal, tendințele de variație ale pH-ului în diferite condiții de activitate sunt controlate prin intermediul sistemului tampon al sângelui și prin intermediul activității diferitelor organe. În cazul organismului uman, unde valoarea normală a pH-ului este cuprinsă între limite foarte apropiate (7,35 - 7,45), tendința de creștere a acidității este preponderentă și de aceea sunt bine reprezentate sistemele tampon antiacide: sistemul tampon acid carbonic-bicarbonat; sistemul tampon fosfat (fosfați de potasiu-intracelular, fosfați de sodiu-extracelular), sistemul tampon al unor acizi organici (acid lactic-lactat alcalin; acid piruvic-piruvat alcalin; acid acetoacetic-acetoacetat alcalin), sistemul tampon al hemoglobinei. Dintre toate aceste sisteme, cel mai important și mai repede controlat este sistemul tampon bicarbonat-acid carbonic.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

Sistemele tampon sunt importante în agricultură, deoarece solurile bine tamponate sunt mai puțin predispuse la modificări ale pH-ului sub influența diferiților factori de mediu (îngrășăminte) și, ca urmare, sunt favorabile dezvoltării culturilor.

În chimia analitică, menținerea constantă a pH-ului este importantă, deoarece valoarea pH-ului poate determina sensul unei reacții chimice.

Industrial, soluțiile tampon sunt utilizate în procesele de fermentație și în procesele de producere a coloranților.

Sistemele tampon sunt utilizate, de asemenea, în activitatea de calibrare a pH-metrelor.

BCU "ION CREANGĂ" LIBRARY

5.2.2. *Reacții chimice cu modificarea stării de oxidare*

Acest tip de reacții se mai numesc reacții de oxidoreducere și reprezintă acele reacții în care are loc o modificare netă a numărului de oxidare al unuia sau mai multor componenți participanți la reacție.

Oxidarea este procesul prin care un atom sau un ion cedează electroni, mărindu-și numărul de oxidare.

$$Na - e^- \rightarrow Na^+$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Reducerea este un proces de acceptare de electroni, caz în care are loc scăderea numărului de oxidare.

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$$

În procesele de oxidoreducere (redox), reacțiile de oxidare și reducere au loc concomitent. Atomii, moleculele sau ionii care în reacțiile redox acceptă electroni sunt *agenți oxidanți*, iar cei care cedează electroni *sunt agenți reducători.*

Combinațiile în care elementul implicat într-un proces redox este la starea maximă de oxidare au caracter oxidant. Combinațiile în care elementul care participă la un proces redox este la starea minimă de oxidare au caracter reducător. Combinațiile care au capacitatea de a se comporta atât ca oxidant, cât și ca reducător se numesc amfoliți redox.

Nemetalele au caracter puternic electronegativ, caracter oxidant, datorită tendinței mari de a acepta electroni.

Metalele, datorită tendinței de a ceda electroni au rol de reducători. Ne putem da seama dacă o combinație are rol de oxidant sau reducător după starea de oxidare a elementului capabil de schimb electronic. Spre exemplu, în cazul

elementului sulf (S), dacă analizăm câteva din combinațiile sale, constatăm că hidrogenul sulfurat și sulfurile sunt reducători; trioxidul de sulf și acidul sulfuric sunt oxidanți; sulful, dioxidul de sulf și acidul sulfuros sunt amfoliți redox.

$$\underset{}{H_2S(-II)} \xrightarrow[-ne^-]{} \underset{}{S\ (0)} \xrightarrow[+ne^-]{} \underset{}{SO_2(+IV)} \xrightarrow[ne^-]{} \underset{}{H_2SO_3(+IV)} \xrightarrow[+ne^-]{} \underset{}{SO_3(+VI)} \xrightarrow{} \underset{}{H_2SO_4(+VI)}$$

Numărul de electroni acceptați de oxidant este egal cu numărul de electroni cedați de reducător. De exemplu:

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 = 6\ K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5I_2 + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$$

După elementele care cedează sau acceptă electroni, reacțiile redox se clasifică în:

- reacții redox intramoleculare, când schimbul de electroni se face între atomi diferiți, care aparțin aceleiași molecule; un exemplu îl constituie descompunerea cloratului de potasiu ($KClO_3$):

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$$

$$ClO_3^- + 6e^- \rightarrow Cl^- + O^{2-}$$

$$O^{2-} \rightarrow O + 2e^-$$

- reacții redox de dismutație (disproporționare), când schimbul de electroni se face între atomi identici, care aparțin aceluiași tip de molecule:

$$Cl_2 + 2KOH = KCl + KOCl + H_2O$$

$$Cl + 1e^- \rightarrow Cl^-$$

$$Cl \rightarrow Cl^{1+} + 1e^-$$

- reacții redox intermoleculare, când schimbul de electroni se face între atomi diferiți din molecule diferite:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5S + 8H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$$

Fenomenul redox este important pentru lumea vie, deoarece cele mai obişnuite reacții de cuplare în sistemele biologice sunt reacții de oxidoreducere.

Puterea oxidoreducătoare a unui mediu se poate caracteriza prin presiunea parțială a hidrogenului, exprimată în atmosfere. În acest scop, s-a introdus noțiunea de *rH*, care reprezintă, din punct de vedere matematic, logaritmul cu semn schimbat al presiunii parțiale a hidrogenului:

$$rH = -\log pH_2 = \log 1/pH_2$$

rH-ul este un indicator corelativ al capacității antioxidative şi măsoară puterea reducătoare a unui compus în soluții apoase (în general antioxidanți cu greutate moleculară mică). rH-ul are valori cuprinse între 0 şi 42. Valoarea zero a rH-ului indică un mediu cu o capacitate reducătoare maximă, iar valoarea 42 indică un mediu cu capacitate oxidantă maximă.

În raport cu presiunea parțială a hidrogenului, atunci când aceasta este mai mică decât 1atm, rH-ul are valori mari şi mediul este oxidant, când este egală cu 1atm, rH-ul devine egal cu zero, iar când este mai mare decât 1atm, rH-ul are valori mici şi mediul este reducător.

5.2.3. *Aspecte cinetice şi termochimice ale reacțiilor chimice*

Criteriul fizic de clasificare a reacțiilor chimice are în vedere aspectele cinetic şi termochimic al reacțiilor.

Aspectul cinetic se referă la sensul reacțiilor chimice şi numărul de faze prezente în mediul de reacție.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Reacțiile chimice implică modificări energetice care înseamnă absorbție sau eliberare de energie. Din punct de vedere termodinamic, energia considerată este energia calorică. Majoritatea reacțiilor chimice se desfăşoară la presiune constantă. Cantitatea de căldură degajată sau absorbită în aceste reacții este numită *entalpie de reacție* (ΔH) şi reprezintă o măsură a căldurii produsă sau consumată în proces. Schimburile de căldură care au loc în cursul desfăşurării unor reacții chimice respectă legea conservării energiei.

După sensul reacțiilor chimice acestea pot fi *reversibile* şi *ireversibile.*

Reacțiile reversibile sunt acele reacții care se desfăşoară în ambele direcții, adică produşii de reacție pot reacționa pentru a produce reactanții inițiali. Un exemplu de astfel de reacție este obținerea acidului iodhidric:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Reacțiile ireversibile sunt reacțiile care se desfăşoară într-o singură direcție. Aceste reacții mai sunt denumite reacții spobntane sau favorabile. Un exemplu de astfel de reacție este reacția dintre sulf şi oxigen care conduce la obținerea dioxidului de sulf:

$$S + O_2 = SO_2$$

După numărul de faze prezente în mediul de reacție, reacțiile chimice sunt reacții *omogene* şi reacții *heterogene.*

Reacțiile chimice omogene se mai numesc reacții într-o singură fază:

$$NaOH\ (l) + HCl\ (l) = NaCl + H_2O$$

Reacțiile chimice heterogene sau reacții în faze diferite:

$$CaCO_3\ (s) + 2HCl\ (l) = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Din punct de vedere termochimic, reacțiile sunt *exoterme* şi *endoterme.*

Reacțiile chimice care se petrec cu degajare de căldură (ΔH negativă) se numesc *reacții exoterme.* Dacă se notează cu Q cantitatea de căldură

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

rezultată, se poate scrie formula generală a unei reacții exoterme, în care A și B sunt reactanți, iar AB produs de reacție:

$$A + B = AB + Q$$

Energia eliberată în urma desfășurării acestor reacții chimice este energia stocată în legăturile chimice ale reactanților.

Reacțiile chimice în care căldura este absorbită (ΔH pozitivă) se numesc *reacții endoterme*. Utilizând aceleași notații de mai sus se poate scrie formula generală a unei astfel de reacții:

$$AB + Q = A + B$$

5.2.4. *Echilibrul chimic*

Echilibrul chimic este starea în care concentrațiile reactanților și produșilor de reacție nu se modifică în raport cu timpul. În mod obișnuit, această stare rezultă atunci când reacțiile chimice directă și inversă se desfășoară cu aceeași viteză adică se află în echilibru dinamic (Atkins, 2001).

Reacțiile reversibile se produc cu viteze măsurabile. La temperatură constantă, la aceste reacții se aplică legea acțiunii maselor. Vitezele reacției directe și a celei inverse sunt proporționale cu concentrațiile molare ale reactanților, respectiv ale produșilor de reacție (concentrațiile se pot exprima cu paranteze pătrate), ridicați la o putere egală cu coeficientul lor stoechiometric. Considerăm cazul general al unei reacții chimice, în care notăm cu A și B reactanții, cu C și D produșii de reacție, și cu a, b, c, d coeficienții lor stoechiometrici:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

În conformitate cu legea acțiunii maselor și notând cu v_1 și v_2 vitezele reacțiilor directă și inversă:

$$v_1 = k_1[A]^a[B]^b$$

$$v_2 = k_2[C]^c[D]^d$$

la echilibru, $v_1 = v_2$, adică:

$$k_1[A]^a[B]^b = k_2[C]^c[D]^d$$

de aici rezultă:

$$k_1/k_2 = [C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b = K_e$$

Această ecuație este ecuația fundamentală a echilibrelor chimice, în care K_e se numește constantă de echilibru. Prin urmare, la echilibru, la o temperatură dată, raportul dintre produsul concentrațiilor produșilor de reacție și produsul concentrațiilor reactanților este o constantă.

Factorii care influențează echilibrul reacțiilor chimice sunt: concentrația reactanților și produșilor de reacție, presiunea, temperatura etc. Deplasarea echilibrului chimic se face, în conformitate cu principiul lui Le Chatelier, în direcția în care este diminuată acțiunea factorului.

Creșterea concentrației unui reactant va face ca echilibrul reacției să se deplaseze în sensul în care se consumă substanța adăugată. Dacă scade concentrația produsului de reacție, echilibrul se va deplasa în sensul formării substanței respective. Dacă asupra unui sistem în echilibru se acționează cu o sursă de căldură în sensul măririi temperaturii sistemului, acesta va reacționa în așa fel încât echilibrul se va deplasa în sensul în care se mărește concentrația substanței sau substanțelor la a căror formare se consumă căldură. Mărirea presiunii deplasează echilibrul în sensul în care se mărește concentrația substanței cu volum mai mic.

BUMC CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Preocuparea principală a cineticii chimice este stabilirea relațiilor dintre concentrațiile reactanților și viteza cu care aceștia se consumă în cursul unei reacții chimice.

Viteza de reacție reprezintă variația în timp a concentrației unei substanțe participante la o reacție chimică. Valoarea vitezei de reacție este întotdeauna un număr pozitiv. În general, se consideră că viteza de reacție (v) este proporțională cu concentrația reactanților. Dacă se consideră reacția:

$$\alpha A + \beta B + \gamma C \rightleftharpoons \text{produși de reacție}$$

$$v = k [A]^{\alpha} [B]^{\beta} [C]^{\gamma}$$

în care: [A], [B], [C] reprezintă concentrațiile molare ale reactanților

k este constanta vitezei de reacție

Suma puterilor concentrațiilor tuturor termenilor care apar în expresia vitezei de reacție se numește *ordin de reacție* (se determină experimental și nu reprezintă numerele stoechiometrice obținute din echilibrarea ecuațiilor) și poate avea valoarea 0, 1, 2 etc. (Badea, 1973). Reacțiile pot fi de ordinul zero (viteza de reacție este independentă de concentrația reactanților, de exemplu, reacțiile fotochimice, deoarece factorul determinant de viteză este mai degrabă intensitatea luminii decât concentrația reactantului), de ordinul I (viteza de reacție este direct proporțională cu concentrația unuia dintre reactanți), de ordinul II (viteza de reacție este direct proporțională cu pătratul concentrației unuia dintre reactanți) etc.

Viteza de reacție la un moment dat se exprimă prin derivata în raport cu timpul, fie a consumării unui reactant (R), fie a apariției unui produs (P).

Matematic, viteza de reacție, la un moment dat, se definește prin următoarele ecuații:

$$v_R = -d[R]/dt, \text{ cu referire la un reactant}$$

$$v_P = +d[P]/dt, \text{ cu referire la un produs de reacție}$$

Concentrația unui reactant descreşte în timpul reacției chimice şi, ca urmare, derivata sa în raport cu timpul este negativă. Deoarece viteza de reacție este întotdeauna un număr pozitiv, se pune semnul minus în fața liniei de fracție.

Unitatea de măsură a vitezei de reacție este o unitate de concentrație raportată la unitatea de timp, în general $mol \cdot l^{-1} s^{-1}$.

Factorii care influențează viteza unei reacții chimice sunt natura reactanților, concentrația reactanților, presiunea, temperatura şi catalizatorii.

Obiectivul principal al unui studiu cinetic este stabilirea ordinului de reacție şi a valorii constantei de viteză. Pentru a reacționa, moleculele trebuie să posede o energie cinetică minimă, numită *energie de activere*. După ecuația propusă de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

în care:

A = factor preexponențial, constantă caracteristică reacției chimice

e = simbol pentru baza logaritmilor naturali

E = energia de activare

R = constanta universală a gazelor

T = temperatura absolută

BCU "CENTRALA UNIVERSITARA IBRARY

Această ecuaţie se foloseşte sub formă logaritmică:

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

Creşterea temperaturii determină o creştere a constantei de viteză şi, implicit, o creştere a vitezei de reacţie, adică o creştere a numărului de molecule a căror energie este mai mare sau egală cu energia de activare şi invers.

Între energia de activare şi efectul termic al unei reacţii există o legătură directă. Pentru ca un sistem să treacă de la o stare iniţială la o stare finală are loc un schimb de căldură cu mediul exterior (fig. 36).

În cazul reacţiilor exoterme, furnizându-se reactanţilor o cantitate de energie egală cu energia de activare, aceştia se activează şi trec în stare de complex activat, când are loc reacţia chimică care conduce la produşii de reacţie. De asemenea, în urma reacţiei se pune în libertate o cantitate de energie care este denumită căldură de reacţie (Q). În cazul reacţiilor endoterme, energia de activare este mai mare decât în cazul reacţiilor exoterme.

Viteza de desfăşurare a unor reacţii chimice este influenţată de prezenţa catalizatorilor. *Catalizatorii* sunt substanţe care acţionează selectiv (acţiune de dirijare a unui proces) pentru accelerarea unei reacţii chimice termodinamic posibilă (catalizatorul nu modifică efectul termic al unei reacţii şi nici nu deplasează echilibrul acesteia).

În principiu, accelerarea reacţiilor chimice prin intermediul catalizatorilor se bazează pe diminuarea energiei de activare a reactanţilor (fig. 37)

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

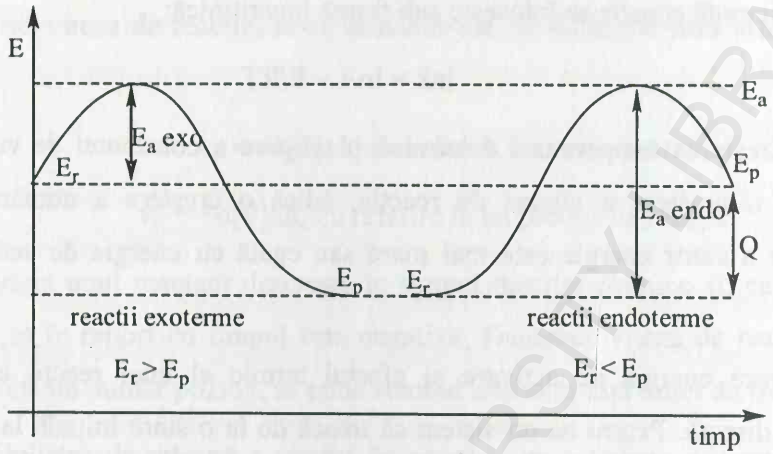


Figura 36. Energia de activare a reacţiilor exoterme şi endoterme

(E_a–energie de activare; $E_a$exo-energie de activare la reacţii exoterme; $E_a$endo-energie de activare la reacţii endoterme; E_r-energie reactanţi; E_p-energie produşi; Q-căldură de reacţie)

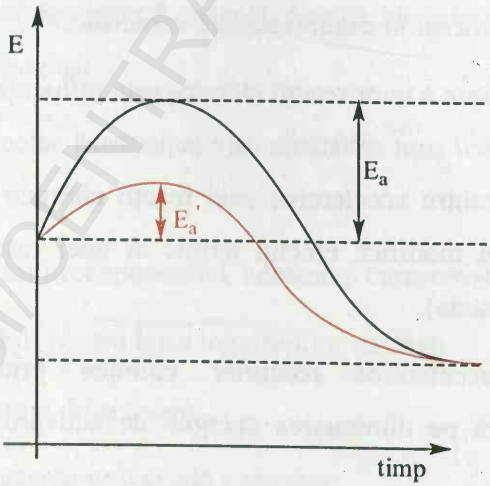


Figura 37. Diagrama energetică a desfăşurării unor reacţii chimice, necatalizate (—) şi catalizate (—)

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Catalizatorul nu participă aparent la reacție, regăsindu-se neschimbat la sfârșitul ei. Catalizatorul reacționează cu unul din reactanți, formând un compus intermediar activ, instabil, cu o energie liberă mare. Acesta reacționează repede cu celălalt reactant, conducând la formarea produșilor de reacție și regenerarea catalizatorului.

Reacțiile catalitice pot fi omogene și heterogene (de contact). Cînd catalizatorul și reactanții se află în aceeași fază, reacția catalitică este omogenă. În cataliza omogenă reacțiile chimice decurg după mecanisme diferite. Dacă reactanții și catalizatorul sunt în faze diferite (de exemplu, catalizatorul solid și reactanții licid sau gaz), reacția catalitică este heterogenă.

Cataliza heterogenă decurge după următoarele etape:

- difuzia reactanților spre suprafața catalizatorului;
- adsorbția unuia sau mai multor componenți la suprafața catalizatorului;
- desfășurarea reacției catalitice în așa numitele centre active de pe suprafața catalizatorului;
- desorbția produșilor de reacție de pe suprafața catalizatorului;
- difuziunea produșilor de reacție în faza învecinată.

Dintre toate aceste etape, care se desfășoară cu viteze diferite, etapa cea mai lentă este etapa determinantă de viteză.

În general, catalizatorii sunt suficienți în cantități mici pentru cantități mari de reactant. În cazul reacțiilor omogene, viteza de reacție este influențată de concentrația catalizatorului spre deosebire de reacțiile heterogene în care viteza de reacție este influențată de suprafața catalizatorului. Prezența catalizatorilor în mediul de reacție nu modifică echilibrul chimic, ci determină

atingerea lui mai rapidă. De asemenea catalizatorii sunt selectivi, determinînd scăderea energiei de activare a reactanților.

Numărul catalizatorilor este foarte mare, aceştia putând fi: elemente sau ioni în stări de oxidare diferite, substanțe care pot ceda sau accepta uşor protoni, compuşi care formează uşor radicali etc.

Cataliza are multe aplicații în industrie. Ea joacă, de asemenea, un rol esențial în organismele vii. Catalizatorii din organismele vii se numesc biocatalizatori sau enzime, iar proprietatea lor se numeşte biocataliză.

BCU IAŞI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. VI. COMPONENȚI ANORGANICI AI MATERIEI VII

Manifestările metabolice ale organismelor vii sunt dependente de constituția chimică a celulelor și, implicit, de proprietățile constituenților, bioelemente și biomolecule. Distribuția elementelor în lumea vie este foarte diversă și selectată de organisme pentru realizarea funcțiilor biologice.

Bioelementele reprezintă elemente chimice care apar în organismele vegetale și animale și sunt în număr de aproximativ patruzeci. Dintre acestea, elemente esențiale pentru toate organismele sunt H, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, C, N, P, O, și S. Esențiale pentru numeroase clase de animale și plante sunt C, H, Na, Mo, Co, Si, Cl, I. Se consideră a fi esențiale pentru o varietate de specii V, Cr, W, Ni, B, Se, F. Sub formă de urme, posibil esențiale pentru anumite specii, sunt Sr, Ba, Cd, Sn, As, Br.

Bioelementele majore (C, O, N, H, S, P, K, Na, Mg, Ca, Fe etc.) sunt necesare în concentrații relativ mari (mai mult de 10^{-4}M), îndeplinind funcții cu semnificații esențiale în metabolism.

Bioelementele minore (Zn, Mn, Cl, I, Mo, Se, Co, Cu, W, Ni etc.) sunt necesare în cantități foarte mici (uneori sub formă de urme), unele ca elemente esențiale pentru toate microorganismele, iar altele pentru activități metabolice speciale.

Biomoleculele cele mai importante pentru lumea vie sunt apa și sărurile minerale.

6.1. Apa - metabolit universal

Apa este cea mai abundentă biomoleculă a celulelor, din organisme în întregul lor şi de pe Pământ. Este, de asemenea, cel mai important component al lumii vii, drept consecință a proprietăților sale speciale.

Apa este un metabolit cu rol fundamental în funcționarea organismelor vii, deoarece intră în alcătuirea celulelor şi constituie mediul de desfăşurare al reacțiilor biochimice implicate în desfăşurarea normală a proceselor metabolice.

Apa are, de asemenea, rol structural, intrând în alcătuirea tuturor țesuturilor vegetale şi animale. Conținutul de apă în organismul animal este de aproximativ 60% din masa acestuia. În plante, conținutul de apă este mai mare, putând ajunge până la o concentrație de 98% la unele alge cu metabolism intens. Cantitatea de apă din organismele vegetale variază în funcție de starea fiziologică a plantelor, de intensitatea metabolismului, de regiunea geografică în care acestea există etc.

În organismele vii, apa poate fi de proveniență exogenă (din alimente, în cazul animalelor, şi din sol, în cazul plantelor) sau endogenă (din oxidarea compuşilor care conțin hidrogen – glucide, lipide, proteine). Această biomoleculă este repartizată în organismele vii intracelular şi extracelular, compartimente separate prin membrane celulare cu permeabilitate selectivă.

Apa este unică, prin aceea că este singura substanță naturală care se află în cele trei stări de agregare, lichidă (apa din precipitații, oceane, mări, lacuri, fluvii etc.), solidă (gheață, zăpadă) şi gazoasă (vapori) (fig. 38). Structura cristalelor de gheață are multe spații libere, motiv pentru care într-un volum dat de gheață sunt mai puține molecule de apă decât în același volum de apă

lichidă. Prin urmare gheaţa este mai puţin densă decât apa lichidă şi de aceea va pluti pe suprafaţa lichidului. Gheaţa reprezintă un strat izolator care protejează viaţa subacvatică.

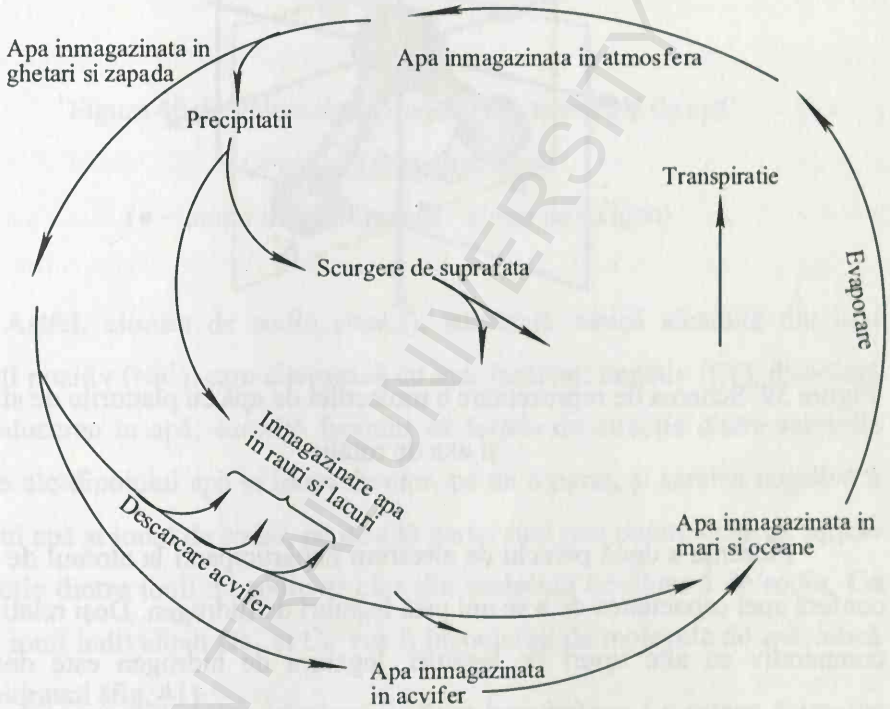


Figura 38. Circuitul apei în natură

Importanţa apei pentru organismele vii este corelată cu particularităţile structurale ale moleculei sale, care îi conferă proprietăţi unice în raport cu alţi solvenţi. Molecula de apă este un dipol electric (fig. 39). Datorită caracterului electronegativ al oxigenului şi electropozitiv al hidrogenului, în legătura

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

covalentă dintre aceste două elemente, electronii sunt atraşi de oxigen, determinând o distribuire inegală a lor.

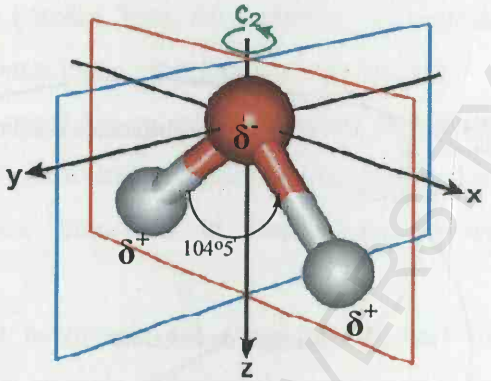


Figura 39. Schema de reprezentare a moleculei de apă cu planurile de simetrie şi axa de rotație

Prezența a două perechi de electroni neparticipanți la atomul de oxigen conferă apei capacitatea de a se uni prin legături de hidrogen. Deşi relativ slabă comparativ cu alte tipuri de legături, legătura de hidrogen este destul de puternică pentru a-i conferi apei multe proprietăți unice. Fiecare moleculă de apă este capabilă să se asocieze prin legături de hidrogen cu alte patru molecule de apă vecine fapt ce explică marea coeziune a apei lichide (fig. 40). Starea lichidă a apei se menține pe un interval mare de temperatură, de la 0°C până la 100°C.

Proprietatea de dipol îi conferă moleculei de apă posibilitatea de a funcționa ca un excelent solvent atât față de compuşii ionici, cât şi față de compuşii covalenți cu masă moleculară mică, compuşi care disociază în apă.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

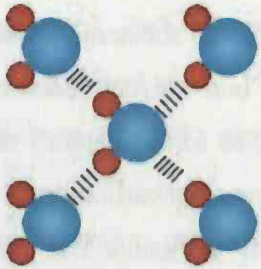


Figura 40. Legătura de hidrogen între molecule de apă
(www.uni.edu/~iowawet)
(● – atomi de hidrogen; ● atomi de oxigen)

Astfel, clorura de sodiu (NaCl), substanță ionică alcătuită din ioni încărcați pozitiv (Na^+), care alternează cu ioni încărcați negativ (Cl^-), disociază la introducerea în apă, datorită faptului că forțele de atracție dintre sarcinile pozitive ale dipolului apă și ionul de clor, pe de o parte, și sarcina negativă a dipolului apă și ionul de sodiu, pe de altă parte, sunt mai puternice decît forțele de atracție dintre ionii de sodiu și clor din molecula de clorură de sodiu. Ca urmare ionii individuali Na^+ și Cl^- vor fi înconjurați de molecule de apă, adică vor fi hidratați (fig. 41).

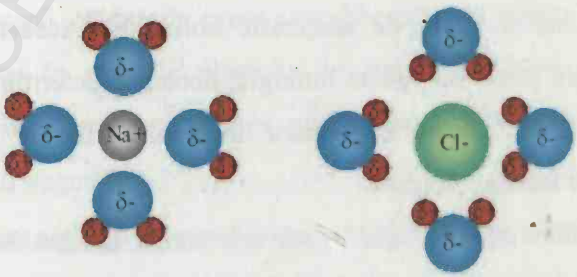


Figura 41. Reprezentarea hidratării ionilor de sodiu și clor din molecula de clorură de sodiu

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Există, totuşi, multe alte substanţe, în afară de cele menţionate mai sus, pentru care apa este un bun solvent, deoarece moleculele acestora conţin hidrogen şi oxigen care pot forma legături de hidrogen cu moleculele apei (alcooli, acizi carboxilici, anumiţi carbohidraţi)

Capacitatea apei de a dizolva mai multe substanţe dacât oricare alt solvent, proprietate care i-a conferit şi numele de solvent universal, este de foarte mare importanţă biologică. Toate substanţele cu rol biologic, esenţiale pentru funcţionarea normală a organismelor vii, sunt transportate în stare de soluţii. Preluarea substanţelor minerale din sol de către plante, prin perii absorbanţi ai rădăcinilor, are loc prin intermediul soluţiilor în apă ale acestor nutrienţi. Este de menţionat că toate fluidele de transport din organismele animale (citoplasmă, sânge, plasmă etc.) sunt pe bază de apă.

De asemenea, reacţiile chimice implicate în procesele metabolice se desfăşoară în soluţii apoase, deoarece proprietăţile speciale ale apei fac din aceasta un mediu ideal.

Anumite molecule mari, cu forţe intramoleculare puternice, nu se dizolvă în apă. Unele dintre acestea, şi anume cele care au zone încărcate electric, manifestă forţe de atracţie asupra moleculelor de apă, conducînd la formarea unui strat de apă pe suprafaţa lor, care le determină sa fie dispersate, adică să existe în stare de suspensie coloidală. Această comportare este importantă din punct de vedere biologic, deoarece determină un efect osmotic care conduce la transportul acestor molecule, cum ar fi proteinele spre exemplu, sub formă coloidală.

În soluţii apoase, apa există sub formă de apă legată şi apă liberă. Macromoleculele reţin o parte din apă la suprafaţa lor, aceasta reprezentând aşa numita apă legată. Apa liberă este mediul în care există apa legată împreună cu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

macromoleculele pe care le hidratează. Prin intermediul apei legate se pot stabili schimburi între molecule şi apa liberă.

Apa are o constantă dielectrică mare, proprietate care favorizează disocierea în ioni.

Apa are proprietăți termice unice, care se datorează legăturilor de hidrogen ce se stabilesc între moleculele sale. Astfel, căldura specifică mare îi permite apei să primească sau să cedeze o cantitate mare de căldură, fără ca temperatura sa să crească sau să scadă foarte mult. Aceasta este o proprietate crucială pentru organismele vii, deoarece le permite menținerea unei temperaturi optime, particulară pentru fiecare organism în parte, pentru funcționarea normală. Căldura eliberată în unele reacții implicate în căile metabolice ar denatura, în lipsa apei, unele macromolecule celulare (proteine, enzime sau acizi nucleici), ceea ce ar conduce la pierderea unor funcții biologice. Se poate spune că apa acționează în organismele vii ca un tampon de temperatură.

Căldura de vaporizare a apei este mare, din cauza incidenței mari a legăturilor de hidrogen. Această proprietate termică reprezintă un mecanism foarte eficient de răcire utilizat de organismele vii, deoarece atunci când apa se evaporă se eliberează o cantitate mare de energie. Astfel, pentru menținerea constantă a temperaturii, căldura în exces este eliberată prin transpirație.

Prezența apei în celulele plantelor le conferă acestora turgescență. Această stare permite derularea tuturor proceselor fiziologice la parametri optimi în organismul vegetal:

- induce o mare rigiditate țesuturilor, permițând portul erect al plantelor ierboase şi portul caracteristic al frunzelor şi ramurilor tinere de la plantele lemnoase;

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

- favorizează realizarea unei suprafețe maxime a frunzelor pentru o bună absorbție a luminii și desfășurarea normală a procesului de fotosinteză;
- este importantă pentru realizarea unor mișcări specifice, intrinseci proceselor de polenizare și diseminare.

În cazul organismelor animale, menținerea țesuturilor în stare normală de hidratare reprezintă un suport al scheletului.

Apa pură conduce slab electricitatea din cauza tendinței reduse de a disocia în ioni:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

În natură, apa nu se găsește în stare pură, ci conține diferite cantități de substanțe dizolvate. Apele care conțin cantități mici de săruri se numesc *ape moi*, iar cele care conțin cantități mari de săruri (în special săruri de calciu și magneziu) se numesc *ape dure*. Duritatea totală a unei ape este dată de totalitatea bicarbonaților de calciu și magneziu dizolvați, care formează *duritatea temporară*, la care se adaugă totalitatea sărurilor calciului și magneziului cu unii acizi minerali (cloruri, sulfați), care formează *duritatea permanentă*. Prin fierbere, duritatea temporară a apei dispare, deoarece bicarbonații de Ca și Mg trec în carbonați greu solubili în apă, ce se pot înlătura, dispărând astfel ca generatori de duritate.

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Apa pură se obține prin procedeul numit distilare.

Experimental, s-a demonstrat că apa este o combinație chimică foarte stabilă. Ea poate fi descompusă la temperaturi de peste 1000^0C sau cu ajutorul curentului electric:

$$2H_2O = 2H_2 + O_2$$

BCU IAȘI CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

Molecula de apă prezintă caracter amfoter comportându-se:

- ca un acid față de bazele mai puternice decît ea

$$H_2O + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

- ca o bază față de acizii mai puternici decât ea

$$H_2O + HCl \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

Din punct de vedere chimic, apa este foarte reactivă şi participă la multe reacții chimice cu metalele, nemetalele, oxizii bazici, oxizii acizi, unele săruri etc. Astfel, apa reacționează cu metalele în condiții diferite, dependente de natura metalului. Reacția cu metalele alcaline este puternic exotermă şi se desfăşoară la temperatură obişnuită:

$$2H_2O + 2Na = 2NaOH + H_2\uparrow$$

Reacția cu metalele alcalino-pământoase are loc la temperaturi în jur de 100°C:

$$2H_2O + Mg = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Apa reacționează cu aluminiul după îndepărtarea stratului de oxid de de pe suprafața sa:

$$6H_2O + 2Al = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

Apa în stare de vapori reacționează cu ferul încălzit puternic, conducând la obținerea oxidului feroferic:

$$4H_2O + 3Fe = Fe_3O_4 + 4H_2\uparrow$$

Plumbul, cuprul, mercurul, aurul, argintul nu reacționează cu apa. În prezența apei, unele metale se corodează, dar procesul este accelerat de prezența oxigenului şi a dioxidului de carbon.

Apa reacționează cu unele nemetale, cum ar fi de exemplu clorul şi carbonul (la temperaturi foarte ridicate), conducând la obținerea apei de clor şi, respectiv, a gazului de apă.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$H_2O + Cl_2 = HCl + HClO$$

$$HClO \rightarrow HCl + [O]$$

$$H_2O + C = CO + H_2$$

Apa reacționează cu oxizii multor metale, rezultând hidroxizi bazici:

$$H_2O + CaO = Ca(OH)_2$$

$$H_2O + Na_2O = 2NaOH$$

Din reacția apei cu oxizii nemetalelor rezultă oxoacizi:

$$H_2O + SO_2 = H_2SO_3$$

$$H_2O + SO_3 = H_2SO_4$$

Viața pe Pământ este conectată direct la calitatea apei. Cercetătorul japonez Masaru Emoto, în cartea sa intitulată „The message from water", prezintă faptul că apa nu reflectă numai vizual, mediul înconjurător ci și molecular. Astfel, diferiți factori, cum ar fi energia vibrațiilor umane, gândurile, ideile, muzica, poluarea, toate influențează structura moleculară a apei și, în consecință, formele sale de cristalizare. Structura cristalină a apei este foarte diferită, în funcție de proveniența sa, iar imaginile de mai jos sunt doar câteva exemple în această privință (fig. 42).

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

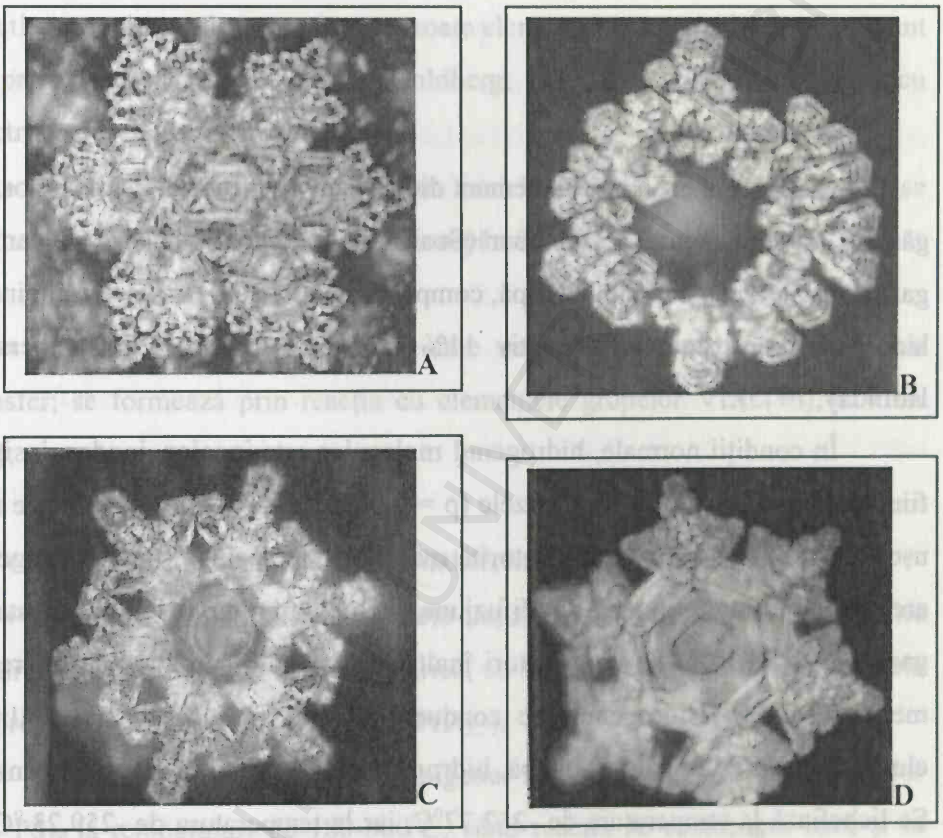


Figura 42. Diferite forme de cristalizare ale apei (**A**-probă de apă recoltată primăvara; **B**-probă de apă dintr-o fântână din Lourdes, Franța; **C**-probă de apă dintr-un râu nepoluat din Japonia; **D**-probă de apă din Antarctica (http://www.life-enthusiast.com/index/Articles/Emoto)

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.2. Caracterizare generală și importanța biologică a elementelor din sistemul periodic

6.2.1. *Hidrogen*

Hidrogenul este primul element din sistemul periodic al elementelor. Se găsește în stare naturală, atât liber (Soare, stele, nebuloase, gaze vulcanice, gaze naturale), cât și combinat (apă, compuși organici etc.). În stare combinată, hidrogenul reprezintă aproximativ 11% din scoarța terestră (Chambers et Holliday, 1975).

În condiții normale, hidrogenul molecular este incolor, inodor, insipid, fiind cel mai ușor dintre toate gazele ($\rho = 0,06952 g/cm^3$). Hidrogenul este mai ușor de 14,38 ori decât aerul. Datorită masei sale moleculare mici, hidrogenul are cea mai mare putere de difuziune, comparativ cu celelalte substanțe gazoase, astfel încât, la temperaturi înalte, este absorbit în cantitate mare de metale (Fe, Pt). Hidrogenul are conductibilitate termică și conductibilitate electrică mari. Puțin solubil în apă, hidrogenul este solubil în alcool și benzen. Se lichefiază la temperatura de -252,77°C, iar la temperatura de -259,23 °C se solidifică, transformându-se într-o masă cristalizată în sistem hexagonal, transparentă și incoloră. Hidrogenul are trei izotopi, și anume protiul sau hidrogenul ușor (masa atomică=1, $^{1}_{1}H$), deuteriul sau hidrogenul greu (masa atomică=2, $^{2}_{1}H$) și tritiul sau hidrogenul supragreu (masa atomică=3, $^{3}_{1}H$)

Ca urmare a structurii sale electronice ($1s^1$), hidrogenul manifestă tendințele de a accepta un electron (H^-), pentru a realiza configurația stabilă de dublet a heliului, de a ceda singurul său electron, trecînd în protonul H^+, care nu apare liber în reacțiile chimice (apare legat de specii care posedă perechi

libere de electroni, H_3O^+, NH_4^+) și de a participa la legături covalente. Ca urmare hidrogenul prezintă trei stări de oxidare -1, 0 și +1. Hidrogenul are, practic, capacitatea de a reacționa cu toate elementele. Compușii săi binari sunt de patru tipuri (Dillard, C.R. et Goldberg, D.E., 1978) și se corelează cu electronegativitatea elementelor:

- hidrurile ionice conțin în rețea ioni hidrură (H^-) și ioni metalici; se formează cu metalele alcaline și alcalino-pământoase;

$$2Li + H_2 \rightarrow 2Li^+H^-$$

- hidruri cu caracter acid, în care un proton este disponibil pentru transfer; se formează prin reacția cu elementele grupelor VIA (16) și VIIA (17);

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$

- compuși covalenți cu caracter indiferent (CH_4, AsH_3, SiH_4);
- compuși interstițiali cu metalele tranziționale, care, în cele mai multe cazuri, nu au compoziție stoechiometrică, cu formule care depind de metodele de preparare ($TiH_{1,73}$, $ZrH_{1,9}$, $CeH_{2,8}$, $PrH_{2,7}$).

Hidrogenul reacționează cu oxigenul numai în prezența catalizatorilor (Pt, Pd), la temperaturi de 180-300°C, când reacția se desfășoară lent, și la temperaturi de peste 550°C, când reacția este foarte energică.

Hidrogenul are importante aplicații practîce în domeniul energetic (component al unor combustibili gazoși), în sinteza amoniacului, în obținerea metanolului prin hidrogenarea monoxidului de carbon, în hidrogenarea uleiurilor vegetale, la îndepărtarea sulfului, azotului și oxigenului din substanțe organice etc.

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

6.2.2. *Grupa IA (1)*

Elementele din această grupă, litiul (Li), sodiul (Na), potasiul (K), rubidiul (Rb), cesiul (Cs) şi franciul (Fr), se numesc metale alcaline, datorită caracterului bazic pronunțat al hidroxizilor lor.

Configurația generală a ultimului strat electronic este ns^1 şi ca urmare, elementele grupei au tendință accentuată de a ceda electronul, trecând în cationi monovalenți, pentru a dobândi configurația gazului rar cel mai apropiat. Dintre toate elementele sistemului periodic, metalele alcaline au cea mai accentuată tendință de a forma legături ionice.

Grupa metalelor alcaline este o grupă omogenă din punct de vedere al proprietăților fizice şi chimice.

Elementele din această grupă au caracteristici tipice de metale, adică prezintă luciu argintiu în tăietură proaspătă (cu excepția Cs, care este auriu), sunt moi, maleabile, ductile, bune conducătoare de căldură şi electricitate. Volumul atomic, raza atomică şi raza ionică a metalelor alcaline sunt, pentru fiecare în parte, cele mai mari din perioada căreia aparțin şi ca urmare prezintă temperaturi de topire şi fierbere scăzute (cu excepția Li). Peste punctul de fierbere, aproximativ 1% din vaporii metalelor alcaline conțin molecule diatomice, ceea ce înseamnă că participă, în anumite condiții, la formarea de legături covalente.

Determinarea calitativă a metalelor alcaline şi a combinațiilor lor volatile se efectuează prin reacția de colorație a flăcării incolore a unui bec de gaz (Li-roşu, K-violet, Na-galben, Rb-roz; Cs-albastru) (Jurcă, V. et al., 1984)

Reactivitatea metalelor alcaline este foarte mare şi creşte de la litiu la franciu (cele mai reactive sunt cesiul şi franciul). Reactivitatea acestor

BCU "MIHAIL KOGĂLNICEANU" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

elemente este motivul pentru care ele se găsesc în natură sub formă de combinații și numai rareori în stare liberă.

Metalele alcaline se dizolvă în amoniac lichid la temperatura de -33°C, rezultând o soluție de culoare albastră, bună conducătoare de electricitate. La cald, reacția conduce la obținerea amidei metalului alcalin implicat în reacție:

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2$$

Metalele din grupa IA (1) a sistemului periodic reacționează cu hidrogenul, la cald, rezultând hidruri:

$$2Na + H_2 = 2NaH$$

Reacția metalelor alcaline cu apa sau alcoolii este o reacție energică (reacția crește în violență odată cu coborârea în grupă), ce conduce la obținerea de hidroxizi alcalini puternici și respectiv alcoxizi.

Sodiul și potasiul se oxidează în aer mai rapid decât litiul, iar rubidiul și cesiul iau foc. Este motivul pentru care litiul, sodiul și potasiul se păstrează sub parafină sau petrol, iar rubidiul, cesiul și franciul în fiole de sticlă vidate. În reacția cu oxigenul, metalele alcaline conduc la obținerea de oxizi (Li_2O, Na_2O), peroxizi (Na_2O_2) și superoxizi (KO_2, RbO_2, CsO_2)

Ionii metalelor alcaline sunt foarte importanți pentru funcționarea normală a sistemelor biologice.

Litiul nu se găsește în mod normal în organismele vii. Sărurile de litiu sunt utilizate în psihiatrie pentru tratarea depresiei maniace.

Din punct de vedere biologic, cele mai importante elemente dintre matalele alcaline sunt sodiul și potasiul. Ele sunt, în general, prezente în plasma celulară și în electroliți. În organismele multicelulare, pompa ionică Na/K este cel mai important mecanism pentru controlul potențialului electrochimic.

BUCHAREST UNIVERSITY LIBRARY

În organismul uman, *sodiul* este cel mai răspândit cation din lichidul extracelular. Absorbția sodiului în intestinul subțire joacă un rol important în absorbția clorului, aminoacizilor, glucozei și apei. Sodiul este determinant primar al volumului lichidului extracelular, inclusiv al volumului sângelui. Ca urmare, împreună cu anionii de clor, cationii de sodiu mențin în limite normale balanța hidrică, echilibrele acido - bazic și osmotic din organismul uman. Un număr de mecanisme fiziologice care reglează volumul și presiunea sângelui funcționează în sensul ajustării conținutului de sodiu prin bioreceptori din sistemul circulator.

Sodiul se găsește în organismele vegetale, în general, în cantități mici sub formă de săruri anorganice (cloruri, sulfați, carbonați, fosfați) și organice (oxalați, citrați, tartrați) care se acumulează în apoplast, vacuole și citoplasmă. Din punct de vedere fiziologic sodiul intervine în:

- creșterea presiunii osmotice a sucului vacuolar, ceea ce conduce la reducerea intensității procesului de transpirație;
- transportul dioxidului de carbon;
- stimulează absorbția ionilor de potasiu la unele plante;
- stimulează creșterea, datorită efectului său asupra balanței hidrice;
- în cantități mici, stimulează biosinteza proteinelor și activitatea unor enzime (fosfoenolpiruvat).

Potasiul este principalul cation din lichidul intracelular. Controlul fin al potențialului membranelor celulare este important pentru multe funcții importante ale organismului. Se găsește în cantități mici în lichidul extracelular și în plasma sanguină.

Potasiul este elementul care se găsește în cantitatea cea mai mare în plante, sub formă de săruri anorganice localizate în organele tinere și în

BCU "CAROL I" UNIVERSITY LIBRARY

țesuturile de susținere ale plantelor mature (Zamfirache, 2005). Rolul fiziologic principal al potasiului în organismele vegetale este de osmoreglator, participând la absorbția apei prin rădăcini. Indispensabil pentru viața plantelor, potasiul participă la reglarea potențialului de membrană și a pH-ului celular. De asemenea, este implicat în transportul, depozitarea și biosinteza glucidelor, precum și în biosinteza substanțelor proteice. Potasiul este activator al multor enzime, stimulează fotosinteza și reglează permeabilitatea membranelor citoplasmatice.

Rubidiul și cesiul, cu o abundență naturală mai scăzută, nu au fost găsite în sistemele biologice. Aceste două elemente sunt considerate moderat toxice

*Franciu*l este un element radioactiv, toxic pentru organismele vii.

6.2.3. *Grupa IIA (2)*

Grupa a doua din sistemul periodic este alcătuită din elemente care se mai numesc elemente alcalino-pământoase, deoarece oxizii și hidroxizii reprezentanților caracteristici ai acestei grupe au o comportare intermediară între cei ai metalelor alcaline și ai aluminiului, reprezentantul unei grupe de oxizi cunoscuți sub denumirea de „pământuri" (Albu et Brezeanu, 1974). Elementele grupei a II-a, beriliu (Be), magneziu (Mg), calciu (Ca), stronțiu (Sr), bariu (Ba) și radiu (Ra), au 2 electroni în stratul de valență și configurația electronică ns^2. Elementele acestei grupe au tendința accentuată de a ceda cei doi electroni de pe ultimul strat electronic, pentru a dobândi configurația stabilă de gaz rar.

BCU "ȘTIINȚA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Toate elementele alcalino-pământoase au starea de oxidare +2, ceea ce le face extrem de reactive şi de aceea doar beriliul şi magneziul se pot păstra în aer, celelalte elemente din grupă se păstrează doar sub ulei de parafină sau petrol. Datorită reactivităţii mari, elementele grupei a doua nu se găsesc în natură în stare liberă.

Elementele alcalino-pământoase sunt argintii în stare neoxidată (cu excepţia beriliului), sunt mai dure decât elementele alcaline şi prezintă densităţi mai mari decât ale acestora. Energiile de ionizare, precum şi temperaturile de topire şi de fierbere, sunt superioare metalelor alcaline şi scad in grupă (excepţie face magneziul, care nu respectă tendinţa de variaţie continuă a proprietăţilor). Conductibilitatea electrică a cestor elemente este redusă.

Sărurile volatile ale metalelor alcalino-pământoase colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz (Ca în roşu-cărămiziu, Sr în roşu-carmin, Ba în galben-berzui)

Elementele alcalino-pământoase sunt foarte reactive, cedând cei doi electroni de valenţă şi formând compuşi ionici care conţin cationi de forma M^{2+} (M-simbolizare generală a unui metal).

Calciul, stronţiul şi bariul reacţionează cu apa, la rece, cu degajare de hidrogen, iar beriliul şi magneziul participă la această reacţie la cald, rezultând hidroxizii corespunzători, care sunt baze puternice.

$$M + 2H_2O = M(OH)_2 + H_2$$

Metalele alcalino-pământoase se combină, fiecare la altă temperatură, cu nemetalele:

$$M + X_2 = MX_2 \quad \text{(X-halogen)}$$

$$2M + O_2 = 2MO \quad \text{(în cazul Ba, rezultă } BaO_2\text{)}$$

$$M + S = MS$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$3M + N_2 = M_3X_2$

$6M + P_4 = 2M_3P_2$

$M + 2C = MC_2$ (în cazul Be, rezultă Be_2C)

Din cauza solubilității sale extrem de scăzute, *beriliul* este foarte greu accesibil sistemelor biologice. În general, beriliul este un element toxic.

Magneziul și calciul sunt elemente foarte răspândite, esențiale pentru organismele vii.

Magneziul joacă un rol important în structura și funcționarea organismului uman, fiind implicat în mai mult de trei sute de reacții metabolice esențiale (Shils, 1999; Spencer et al., 1994). Astfel de reacții sunt cele din metabolismele glucidic, lipidic și proteic. ATP-ul, molecula care furnizează energie pentru cele mai multe procese metabolice, există sub formă de complex cu magneziul (MgATP).

Activitatea unor enzime și sisteme enzimatice este dependentă de prezența magneziului, care participă la multe reacții de sinteză, printre care sinteza acizilor nucleici și sinteza proteinelor. De asemenea glutationul, antioxidant important, necesită prezența magneziului pentru biosinteză. Acest element are rol structural, fiind prezent în sistemul osos, în membrane celulare și în cromozomi.

Magneziul este implicat în transportul activ al ionilor, precum calciul și potasiul, prin membranele celulare și ca urmare, în conducerea impulsurilor nervoase, contracția musculară și ritmul cardiac.

În cazul organismelor vegetale, magneziul activează procesele de formare ale organelor de rezervă, intră în structura clorofilei, este activator al unor enzime, este implicat în reglarea pH-ului celular, precum și a pompei ionice Mg/Ca.

BCU "ȘTIINȚĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Calciul este extrem de important pentru organismele animale reprezentând un element structural major în țesutul dinamic osos, smalțul dinților, cochiliile scoicilor sau membranele celulare, în țesutul muscular, în plasma sanguină, în lichidul cefalo-rahidian etc. Calciul controlează activitatea musculară, transmiterea impulsurilor nervoase, menținerea presiunii sanguine, secreția de hormoni, cum ar fi insulina, și reprezintă un factor important în activarea factorilor de coagulare a sângelui. Este necesar, de asemenea, pentru activitatea optimă a unor proteine și enzime. Concentrația sa în sânge și lichidele extracelulare trebuie menținută între anumite limite, pentru funcționarea normală a organismului, din punct de vedere fiziologic.

Funcțiile calciului în plante sunt legate de relația dintre factorii de mediu și creșterea și dezvoltarea acestora. Calciul are efect stimulator asupra proceselor biosintetice de la nivelul mitocondriilor (Carnieri, E.G. et al., 1987), are rol de activator al unor enzime și sisteme enzimatice, are rol important în osmoreglare etc.

Stronțiul și bariul nu se întâlnesc în sistemele biologice, compușii lor fiind utilizați în medicină.

Radiul este un element rar, are izotopii radioactivi, toxici pentru organismele vii.

6.2.4. *Metale tranziționale*

Metalele tranziționale alcătuiesc grupele IIIB (3), IVB (4), VB (5), VIB (6), VIIB (7), VIIIB (8), VIIIB (9), VIIB (10), IB (11) și IIB (12) situate între grupele IIA (2) și IIIA (13). Se caracterizează prin prezența orbitalilor d sau f,

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

parțial ocupați cu electroni, ceea ce permite împărțirea lor în metale tranziționale d și metale tranziționale f.

Tranziționalele de tip d sunt dispuse în patru serii, și au configurația electronică a stratului de valență $(n-1)d^{1\div10}ns^2$.

Elementele tranziționale f formează două serii de câte 14 elemente numite lantanide și respectiv, actinide. Configurația ultimului strat electronic este $(n-2)f^{1\div14}(n-1)d^1ns^2$.

Elementele tranziționale sunt metale tipice, prezintă luciu metalic și duritate superioară metalelor din grupele principale, sunt bune conducătoare de căldură și electricitate (cel mai bun conducător termic și electric este argintul, urmat de cupru), au temperaturi de fierbere și de topire mari.

Reactivitatea chimică a metalelor tranziționale variază semnificativ. În general, primele elemente ale fiecărei serii formează mai ușor compuși stabili comparativ cu ultimele elemente, care sunt mai puțin reactive.

Metalele tranziționale din grupa IIB (12) zinc (Zn), cadmiu (Cd), mercur (Hg), care au substraturile d și s complet ocupate cu electroni, funcționează ca elemente divalente. Majoritatea elementelor tranziționale prezintă mai multe stări de valență. Cu excepția elementelor din grupa IB (11), cupru (Cu are +I și +II), argint (Ag are +I și mai rar +II), aur (Au are +I și +III), valoarea maximă a stării de oxidare a elementelor tranziționale este dată de numărul grupei din care fac parte (notația cu cifre romane).

Unele dintre elementele tranziționale reacționează cu oxigenul, conducând la obținerea de oxizi care funcționează uneori ca o peliculă protectoare (Cr, Ni, Co), iar alteori acționează continuu (Fe), conducând la fărâmițarea metalului. Metalele nobile (Au, Ag, Pt, Pd) nu reacționează cu

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

oxigenul, fiind atacate numai de agenți oxidanți puternici, cum ar fi apa regală (amestec de acizi clorhidric şi azotic concentrați, în raport de 3/1).

Oxizii şi hidroxizii metalelor tranziționale au caracter bazic în stări de oxidare mici, caracter amfoter în stări de oxidare medii şi caracter acid în stări de oxidare superioare.

Metalele tranziționale reacționează cu nemetalele, rezultând compuşi ionici, care prezintă numeroase particularități. Compuşii ionici ai metalelor tranziționale au proprietăți paramagnetice (prezintă magnetizație proporțională şi de acelaşi sens cu intensitatea câmpului magnetic în care se află).

Elementele tranziționale formează compuşi de coordinație, care sunt combinații complexe stabile. În aceste combinații, cationii sunt de multe ori ioni complecşi, în care ionii metalelor tranziționale sunt înconjurați de un anumit număr de molecule sau ioni care se numesc liganzi. Mulți dintre compuşii de acest tip sunt colorați datorită posibilităților de tranziție a electronilor d care determină capacitatea de a absorbi în spectrul vizibil la anumite lungimi de undă.

Compuşii coordinativi sunt importanți din punct de vedere biologic, deoarece reprezintă structuri ideale pentru stocarea oxigenului, agenți de transfer ai electronilor, catalizatori sau medicamente.

Considerând elementele tranziționale în ordinea din tabelul periodic, evidențiem rolul unora dintre ele în organismele vii.

Titanul se pare că are efecte benefice minore în organismele vegetale.

Vanadiul este un microelement important pentru unele specii animale şi vegetale. În cazul organismelor animale, vanadiul este implicat în dezvoltarea oaselor. La anumite specii, deficiența în vanadiu conduce la încetinirea procesului de creştere, precum şi la deteriorarea procesului de reproducere. La

BCU "SCIENTIA" UNIVERSITY LIBRARY

plante, literatura de specialitate menționează implicarea vanadiului în procesele de creștere, precum și în cel de biosinteză a clorofilei la algele verzi unicelulare (Meisch et Benzschawel, 1978). Se sugerează, de asemenea, posibilitatea ca vanadiul să înlocuiască molibdenul în procesul de fixare a azotului pe cale microbiologică (Singht et al., 1969).

Cromul este un element care are influențe benefice în cantități extrem de mici, atât în cazul plantelor, cât și al animalelor, fiind implicat în metabolismul glucozei. În cazul organismului uman, o formă biologic activă a cromului, a cărei structură nu este deocamdată cunoscută, determină, odată cu creșterea conținutului de glucoză din sânge, sporirea efectelor insulinei (Vincent, 2000). Organismul uman utilizează cromul, ca ultramicroelement, drept stimulator al activității miocardului și creșterii masei musculare în general.

Molibdenul este un microelement care funcționează drept cofactor pentru enzime care catalizează transformări chimice importante. În organismul uman, molibdenul este cofactor pentru trei enzime: sulfitoxidaza, care este implicată în metabolismul aminoacizilor cu sulf, xantinoxidaza, care catalizează scindarea nucleotidelor și care contribuie la capacitatea antioxidantă a sîngelui, și aldehidoxidaza, cu rol în metabolismul medicamentelor și toxinelor (Beedham, 1985). Pentru plante, molibdenul este un ultramicroelement util, în special drept cofactor enzimatic (nitratreductaza, nitrogenaza, xantinoxidaza). Este, de asemenea, cunoscut ca element care influențează pozitiv procesul de fotosinteză și, ca urmare, de biosinteză a clorofilei și pigmenților carotenoidici, precum și acumularea proteinelor în frunze.

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Manganul, care poate să apară în sistemele biologice în mai multe stări de oxidare, este un microelement important şi util, atât animalelor, cât şi plantelor. În cazul organismelor animale, manganul are rol important în anumite procese fiziologice, drept constituent al unor enzime şi activator al altora, enzime cu rol important în metabolismul carbohidraților, aminoacizilor şi colesterolului (Nielsen, 1999). De exemplu, superoxid dismutaza Mn-dependentă este principala enzimă antioxidantă din mitocondrii, cele mai vulnerabile organite celulare la stresul oxidativ. Manganul are rol de cofactor al multor enzime implicate în metabolismul organismelor vegetale, participă la reacțiile de oxido-reducere, împreună cu zincul, cuprul şi fierul activează biosinteza clorofilei, favorizează acumularea azotului în nodozitățile radiculare de la plantele leguminoese, participă la intensificarea procesului respirator etc. (Zamfirache, 2005). Lipsa sau slaba aprovizionare a plantei cu mangan are drept consecință diminuarea rezistenței rădăcinilor la infecții patogene (Marschner, 2002).

Fierul este un micronutrient cu rol major in celulele organismelor vii. În organismul uman este component esențial a sute de proteine complexe, enzime şi sisteme enzimatice (Fairbanks, 1999; Beard et Dawson, 1997). Astfel, catalaza şi peroxidaza sunt enzime Fe-dependente, cu rol important în îndepărtarea unor specii reactive de oxigen, iar ribonucleotid reductaza este implicată în sinteza ADN-ului. Fierul participă la oxidarea carbohidraților, proteinelor şi lipidelor prin intermediul citocromilor (specii alcătuite dintr-un complex cu fier, denumit hem, şi o proteină) din calea transportoare de electroni. De asemenea, participă la transportul (prin intermediul hemoglobinei) şi stocarea (în molecule numite mioglobină) oxigenului în sângele şi țesuturile mamiferelor.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In plante, fierul este absorbit sub formă de ioni (Fe^{2+} sau Fe^{3+}), utili în procesele oxido-reducătoare, datorită capacității lor de a trece reversibil dintr-o stare de oxidare în alta. Este implicat în biosintezele clorofilei și pigmenților carotenoidici și în procesele de fotosinteză și de fixare a azotului. Fierul este activator unor enzime și, de asemenea, intră în structura unor enzime și proteine complexe.

Cobaltul este un microelement esențial pentru multe specii animale și vegetale. El, intră în structura cobalaminei, vitamina B_{12}, esențială pentru metabolismul carbohidraților, lipidelor și proteinelor, vitamină care este un complex de coordinare al cobaltului, în care ionul metalic este înconjurat de un ligand cu șase atomi donori (Cojocaru, 1996). Vitamina B_{12}, și implicit, cobaltul sunt importante pentru funcționarea normală a celulelor, susțin vitamina C în îndeplinirea rolului său, previn deteriorarea nervilor prin contribuția la formarea tecii protective a acestora etc.

Pentru plantele superioare, cobaltul este un element indispensabil datorită rolului său de stimulator al creșterii (Milică et al., 1982). Ca și manganul, cobaltul este necesar formării nodozităților radiculare fixatoare de azot atmosferic și, în special în cazul leguminoaselor, participă sub formă ionică sau de chelați la intensificarea activității unor enzime specifice nodozităților (Zamfirache, 2005).

Nichelul este un microelement care, în formă disponibilă din punct de vedere biologic, stimulează metabolismul animal și vegetal, fiind un metal cheie în activitatea unor enzime. Cercetări efectuate pe anumite animale (pui de găină, șobolani) supuse unei diete lipsite de nichel au evidențiat faptul că acestea prezintă probleme de sănătate, în special legate de proasta funcționare a ficatului. De asemenea, mulți oameni de știință consideră nichelul un

BCU "SCIENTIA" UNIVERSITY LIBRARY

micronutrient indispensabil sănătății omului, deoarece are efecte benefice asupra funcționării ficatului şi rinichilor, precum şi asupra sistemelor osos şi nervos. În cazul organismelor vegetale, nichelul este component al unor enzime, cum ar fi ureaza sau hidrogenaza. Este cunoscut, de asemenea, rolul său stimulator în procesele de creştere la orz şi tomate (Burzo et al., 1999).

Cuprul participă la funcționarea normală a organismelor vii. În cazul organismelor animale, unde există ca microelement sub forma ionilor cuproşi şi cuprici, cuprul este legat într-o varietate de proteine cu funcții metabolice specifice, cum ar fi proteinele de transport (ceruloplasmina sau Cu-albumina), proteinele de depozitare (metalotioneinele) sau metaloenzimele care conțin cupru (cuproenzime, cum ar fi citocrom oxidaza, superoxid dismutaza, tirozinaza, dopamin-hidroxilaza, lizil-oxidaza. Cuprul îndeplineşte funcții antioxidante în diferite țesuturi şi fluide, ca urmare a faptului că este component al Cu-Zn superoxid dismutazei şi ceruloplasminei, precum şi datorită abilității sale de a accepta şi ceda cu uşurință electroni (Linder et Hazegh-Azam, 1996).

Cercetări recente evidențiază faptul că acest element este asociat cu metabolismul lipidic şi este implicat în mecanismele protective împotriva cancerului, precum şi în menținerea sănătății cardiovasculare, prin întărirea sistemului imunitar (Gissen, 1994). Este important, de asemenea, în funcționarea sistemului nervos central, deoarece un număr de reacții esențiale pentru funcționarea normală a creierului şi sistemului nervos sunt catalizate de enzime cupru-dependente. Cuprul participă la funcționarea mecanismelor de protecție a organismelor animale de efectele dăunătoare ale unor substanțe chimice. Alături de vitamina C, menține elasticitatea vaselor de sânge şi pielii

şi, de asemenea, participă la producerea de substanțe care reglează presiunea sanguină şi pulsul.

În cazul plantelor, este un element cu rol catalitic în procesele de oxidoreducere, intervine în biosinteza clorofilei pe care, în plus, o protejează de degradarea timpurie, intră în structura unor enzime (ascorbat oxidaza) şi stimulează activitatea altora (polifenoloxidaza).

Zincul este un microelement esențial pentru organismele vii. Este bioconstituent al unor metaloenzime (carboxipeptidaza, fosfataza alcalină, lactatdehidrogenaza, glutamatdehidrogenaza, aminopeptidaza, ADN-polimeraza , ARN-polimeraza, Zn-Cu superoxiddismutaza), precum şi cofactor, în sensul de "efector metabolic", cu rol activator al unor alte enzime (arginaza, enolaza, oxalacetatdecarboxilaza, izomeraza, aldolaza). De asemenea, intervine în acțiunea unor hormoni, cum ar fi insulina sau hormoni gonadotropi hipofizari. La om, unde concentrația normală de zinc este de 0,003%, carența acestui element favorizează apariția şi dezvoltarea TBC-ului, iar excesul activează declanşarea bolii canceroase.

Zincul este un element indispensabil pentru plante. Este cofactor al unor enzime (carbonic anhidraza, alcooldehidrogenaza, fosfataza alcalină, hexokinaza etc.), precum şi de stimulator al activității altora (peroxidaza, catalaza, enolaza, arginaza etc.). De asemenea, acest element este implicat în activitatea fotosintetică a plantelor, în biosinteza triptofanului şi acidului indolilacetic (auxină), în reglarea metabolismelor glucidic, proteic, al unor vitamine, al acizilor nucleici, precum şi în procesele pe care le implică fixarea azotului la plantele leguminoase (Zamfirache, 2005).

Cadmiul nu este cunoscut, în general, ca având funcții biologice. Studii experimentale recente evidențiază rolul acestui element în metabolismul unui

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

organism marin care trăiește într-un mediu tipic, sărac în zinc (*Thalassiosira weissflogii).* Este vorba de studiul unei anhidraze carbonice Cd-dependente (Lane et Morel, 2000).

Wolframul (tungsten) are rol biologic limitat, deoarece este utilizat de un număr mic de enzime care fac parte din familia aldehidferedoxin-oxidoreductază (Kletzin et Adams, 1996). Aceste enzime, care au drept cofactor wolframul, catalizează interconversia aldehidelor la carboxilați. În plus, cercetări recente consideră că gliceraldehid-3-fosfatferedoxin-oxidoreductaza, enzimă care aparține acestei famili, este implicată în glicoliză (Mukund et Adams, 1995).

6.2.5. *Grupa IIIA (13)*

Elementele din această grupă, bor (B), aluminiu (Al), galiu (Ga), indiu (In), taliu (Tl), au pe ultimul strat 3 electroni, cu configurația electronică generală ns^2np^1. Formarea cationilor trivalenți (E^{3+}) necesită o energie de ionizare mare. Este motivul pentru care borul funcționează tricovalent prin hibridizare de tip sp^2. Elementul bor mai poate funcționa și în stare de hibridizare sp^3, prin participarea unui orbital 2p vacant. In mod constant, elementele grupei prezintă în combinațiile lor (în special halogenate și oxigenate) valența maximă, trei, cu excepția indiului și taliului, care pot funcționa în unii compusi și cu valenta unu (InCl, In_2O, Tl_2O, TlCl). În grupă, caracterul metalic crește de sus în jos, borul prezentând caracter de nemetal asemănător siliciului.

În privința proprietăților fizice există deosebiri între elementele grupei. Galiul, indiul și taliul au puncte de topire inferioare aluminiului și greutăți

specifice superioare acestuia. O proprietate interesantă a galiului este temperatura sa de topire forte scăzută (29,8°C). Metalele din grupa prezintă luciu caracteristic, conductibilitate electrică și conductibilitate termică.

Reactivitatea elementelor din această grupă este mai scăzută, comparativ cu elementele din primele două grupe principale, din cauză că numărul de electroni de pe stratul de valență este mai mare.

Metalele din grupă (M) reacționează cu oxigenul din aer, acoperindu-se cu un strat subțire, protector, de oxid. La temperaturi ridicate reacția este energică:

$$4M + 3O_2 = 2M_2O_3$$

Încălzit la roșu, taliul formează un oxid toxic (Tl_2O) în care metalul este monovalent. În privința borului, acesta formează cu oxigenul combinații covalente. Comportarea sa în raport cu oxigenul din aer este dependentă de cristalinitatea probei, dimensiunile particulelor, temperatură și puritate.

Caracterul oxizilor variază în grupă, astfel încât trioxidul de bor prezintă caracter acid (B_2O_3), trioxizii de aluminiu și galiu (Al_2O_3, Ga_2O_3) prezintă caracter amfoter, trioxidul de indiu (In_2O_3) prezintă caracter bazic, iar trioxidul de taliu (Tl_2O_3) prezintă caracter puternic bazic.

Toate elementele grupei reacționează energic cu moleculele de halogeni (X_2), conducând la obținerea de halogenuri trivalente (excepție TlX):

$$2M + 3X_2 = 2MX_3$$

Taliul poate funcționa și ca element monovalent formînd TlX.

Aluminiul, galiul și indiul se dizolvă în acizi diluați, rezultând soluții care conțin ioni metalici trivalenți.

$$2M + 6H^+ = 2M^{3+} + 3H_2$$

BCU "ION CREANGĂ" UNIVERSITY LIBRARY

Taliul este singurul metal din grupă care se găseşte sub formă de ioni monovalenți în soluțiile acide.

Aluminiul şi galiul reacționează cu hidroxizii alcalini în soluții apoase formînd anioni hidroxilici complecşi:

$$2M + 2OH^- + 6H_2O = 2M(OH)_4^- + 3H_2$$

Aluminiul este singurul element din grupă care reacționează la temperatură ridicată cu azotul, rezultând nitrură de aluminiu:

$$2Al + N_2 = 2AlN$$

Elementele grupei, importante din punct de vedere biologic, sunt borul şi, în mică măsură, aluminiul.

În organismele animale şi în special în organismul uman, *borul* este necesar în cantități mici, deoarece prezența sa este asociată cu o bună funcționare a sistemului osos, precum şi a creierului (îmbunătățirea performanțelor legate de atenție şi memoria de scurtă durată). De asemenea, prezența borului este legată de funcționarea normală a metabolismului animal, deoarece este implicat în fixarea ionilor de calciu, magneziu şi fosfor.

Borul este un microelement necesar tuturor plantelor. Se găseşte în plantele superioare sub formă de compuşi ai acidului boric şi complecşi organoborici. Are rol important în biosinteza glucidelor, proteinelor, acizilor nucleici clorofilei, precum şi în acumularea auxinelor libere. De asemenea, borul influențează permeabilitatea membranelor plasmatice şi este implicat în transportul glucidelor, în intensificarea absorbției unor elemente (K, Mg, Ca) şi diminuarea absorbției altora (S, P, Cl_2), în fixarea azotului, în stimularea activității unor enzime (invertază, pectinază, tirozinază). Prezența borului în organismele vegetale favorizează procesele de respirație şi fotosinteză, precum şi înflorirea, legarea fructelor şi formarea semințelor. Borul inhibă, prin

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

prezența sa în cantități mici, formarea compușilor fenolici, care sunt toxici pentru plante.

Aluminiul este cel mai abundent ion metalic din biosferă. Prin alimente, băuturi, produse farmaceutice etc., organismul uman este expus continuu acțiunii acestui element. Aluminiul, considerat o neurotoxină, alterează bariera membranară care reglează schimburile între sistemul nervos central și sistemul circulator periferic (Banks, 1989). Se pare că acest element nu are efecte benefice asupra organismelor animale.

În cele mai multe organisme vegetale, cantitatea de aluminiu este redusă, efectele sale benefice fiind de ordin secundar. În cazul plantelor superioare, este implicat în reducerea toxicității altor elemente minerale (P sau Cu), în creșterea rezistenței plantelor la secetă și ger, intervine în modificarea raportului monoglucide/diglucide în favoarea monoglucidelor, stimulează activitatea unor enzime etc. Aluminiul este de interes în metabolismul criptogamelor. Efecte pozitive asupra creșterii sunt semnalate la speciile cu toleranță ridicată la aluminiu. În cantitate mare, este toxic pentru plante, deoarece perturbă absorbția ionilor de calciu, magneziu, mangan, zinc și, implicit, a principalelor procese fiziologice legate de utilizarea de către plante a acestor elemente.

6.2.6. *Grupa IVA (14)*

Elementele din această grupă, carbon (C), siliciu (Si), germaniu (Ge), staniu (Sn) și plumb (Pb) au 4 electroni pe ultimul strat, a cărui configurație electronică este ns^2np^2. Starea de oxidare maximă este IV și se manifestă în combinațiile halogenate (EX_4) și în oxizii superiori cum ar fi CO_2 sau SiO_2.

BCU SIBIU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Acceptarea de electroni pentru realizarea configurației stabile este posibilă din punct de vedere energetic pentru elementele acestei grupe, cu excepția carbonului, care se deosebește de celelalte elemente ale grupei prin compușii pe care îi formează. Cationul C^{4+} este foarte instabil, iar anionul C^{4-} se întâlnește numai în două carburi metalice, fără rol important în chimia carbonului (Be_2C și Al_4C_3). La elementele cu număr atomic mare se accentuează tendința de a forma cationi.

Elementele grupei au tendința de a forma covalențe, dar cel mai pronunțat se manifestă la carbon în stare hibridizată (mai importante sunt covalențele cu el însuși și cu hidrogenul), urmat de siliciu în stare hibridizată (în special în compușii săi cu oxigenul). Elementele grupei pot realiza legături coordinative, având rol de acceptori de electroni. Numărul maxim de coordinație al elementelor față de oxigen crește de la 3, în cazul unor compuși ai carbonului (H_2CO_3), la 4, în cazul unor compuși ai germaniului și siliciului (H_3SiO_4), până la 6 în cazul unor ioni complecși ai staniului, $[Sn(OH)_6]^{2-}$ și plumbului, $[Pb(OH)_6]^{2-}$.

Carbonul este singurul element din grupă care poate forma legături duble sau triple, datorită capacității sale de a hibridiza sp^2 și sp.

Similar cu grupa IIIA(13), și în această grupă, odată cu creșterea numărului atomic, caracterul metalic crește de la carbon, nemetal tipic, la siliciu și germaniu, considerate semimetale, până la staniu și plumb, elemente cu caracter metalic. Creșterea caracterului metalic se manifestă prin modificarea stabilității hidrurilor, care are valoarea cea mai mare în cazul hidrocarburilor.

Odată cu creșterea numărului atomic, cresc razele atomice și ionice ale elementelor precum și densitatea, punctul de fierbere, punctul de topire.

BCU "SICENTRA UNIVERSITY LIBRARY

Fiind nemetale, carbonul şi siliciul pot forma acizi, proprietate întâlnită şi în cazul germaniului (acid foarte slab).

Elementele grupei reacționează, în anumite condiții, cu halogenii, rezultând tetrahalogenuri (în cazul plumbului rezultă PbX_2):

$$M + 2X_2 = MX_4$$

În aer sau în oxigen, în funcție de condițiile de reacție, rezultă oxizi:

$$2M + O_2 = 2MO$$

$$M + O_2 = MO_2$$

În cazul staniului, dioxidul de staniu (SnO_2, stare de oxidare IV+) are caracter acid, iar monoxidul de staniu (SnO, stare de oxidare II+) are caracter amfoter. Dioxidul de plumb (PbO_2, stare de oxidare IV+) are caracter slab acid, iar monoxidul de plumb (PbO, stare de oxidare II+) are caracter bazic. În reacție cu hidrogenul, în anumite condiții, elementele din această grupă formează hidruri, a căror stabilitate scade de la carbon la plumb.

Elementele grupei au rol biologic important.

Carbonul, unul dintre cele mai răspândite elemente din natură, este esențial pentru toate sistemele vii. Acest element este prezent în natură sub formă de combinații anorganice şi organice, care se găsesc în patru rezervoare majore interconectate: atmosfera, biosfera terestră, hidro-ecosfera şi litosfera. Rezervele enorme de carbon sunt estimate a fi de 7,5 x 10^{11}t în dioxidul de carbon atmosferic, iar în straturile superioare ale mărilor şi oceanelor, de 420 x 10^{11}t (Öpik, 2005). Circulația complexă a carbonului între aceste rezervoare este un ciclu biogeochimic, care se datorează unor procese active de natură chimică, fizică, geologică şi biologică (fig. 43).

Circulația carbonului în natură porneşte prin asimilarea dioxidului de carbon atmosferic, prin procesul de fotosinteză, care se desfăşoară în

organismele vegetale şi unele microorganisme fotosintetizante. În urma acestui proces, rezultă glucide şi oxigen (eliberat în atmosferă). Glucidele reprezintă punctul de plecare pentru alți constituenți ai plantelor, incluzând macromolecule ce reprezintă unități ale arhitecturii celulare. Glucidele şi poliglucidele, alături de lipide, reprezintă depozite de energie potențială parțial transferată în moleculele de adenozintrifosfat (ATP), compuşi macroergici care captează, păstrează şi transportă energia liberă, ce poate fi utilizată ulterior de celulă, în funcție de necesitățile acesteia (mişcare, transport activ, biosinteze etc.).

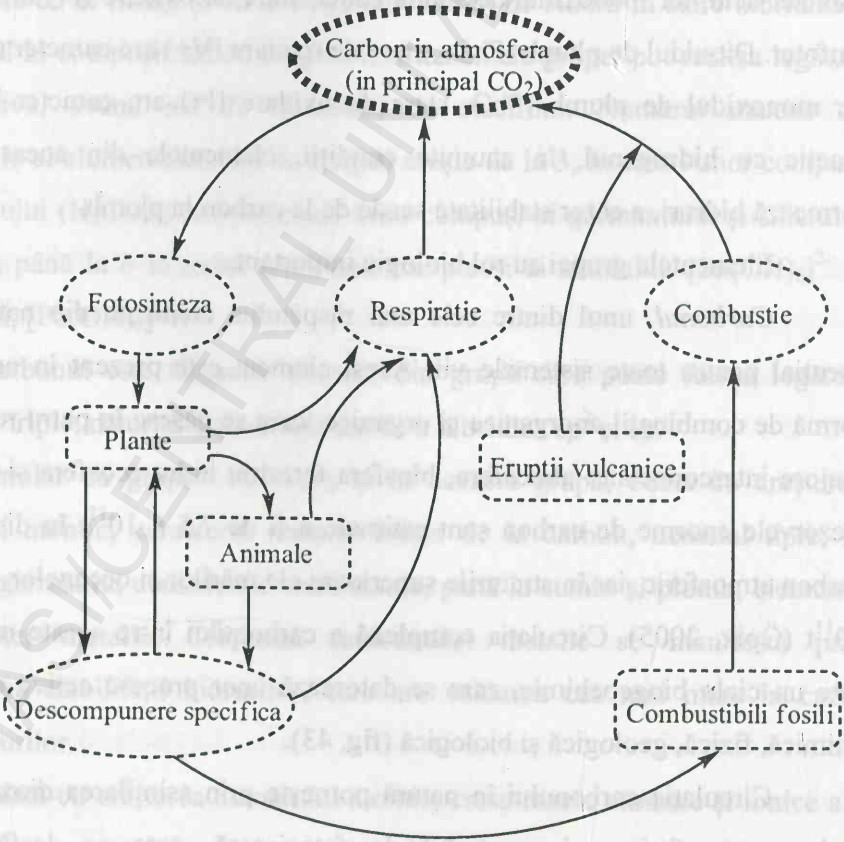


Figura 43. Circuitul carbonului în natură

BCU "ASCENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În continuare, plantele sunt consumate de animale. O parte din carbonul organic preluat de animale se întoarce direct în atmosferă, ca produs al respirației, restul fiind încorporat și utilizat pentru producerea de compuși celulari.

După moartea organismelor animale și vegetale, substanțele organice din structura lor sunt degradate în condiții aerobe sau anaerobe, prin acțiunea microorganismelor specifice. O cantitate semnificativă din substanțele organice rezultate sunt scoase din circuitul biologic pentru perioade îndelungate de timp, prin depozitare sub formă de combustibili fosili (în special, petrol și cărbuni). Toate aceste transformări concură la menținerea unui echilibru activ al carbonului între atmosferă și litosferă.

În apa mărilor și oceanelor, carbonul există sub formă de dioxid de carbon dizolvat, carbonați și bicarbonați. Între atmosferă și hidro-ecosferă se petrece un schimb echilibrat de dioxid de carbon.

Siliciul este al doilea element ca abundență în scoarța terestră (după oxigen). Este important pentru organismele animale, deoarece intră în constituția oaselor, ligamentelor, părului, unghiilor etc. și are, de asemenea, rolul de a reduce efectele negative ale aluminiului. Pentru anumite bacterii și alte forme de viață, siliciul este esențial din punct de vedere fiziologic și metabolic.

În cantități mici, siliciul este implicat în desfășurarea normală a reacțiilor implicate în metabolismul vegetal. Acțiunea sa este legată de reducerea transpirației cuticulare, de stimularea proceselor de germinație și creștere pe substrate saline, de creșterea rezistenței pasive a plantelor la agenți

patogeni, de creşterea rezistenței mecanice, de stimularea absorbției de dioxid de carbon şi, implicit, de intensificarea procesului de fotosinteză etc.

Germaniul este un microelement implicat în eliminarea şi neutralizarea substanțelor toxice, cum ar fi metalele grele şi radicalii liberi, precum şi protecția organismelor de radiațiile UV. Cercetări la nivel molecular au evidențiat rolul acestui element de stimulator al sistemului imunitar şi, în particular, efectele sale pozitive asupra cancerului şi artritei (Asai, 1989).

Staniul este implicat ca microelement în funcționarea normală a unui număr restrâns de organisme animale.

Informațiile legate de rolul biologic al *plumbului* sunt foarte puține. El este un metal toxic ce poate distruge conexiunile nervoase, în special în organismele tinere. Expunerea îndelungată la săruri solubile sau compuşi cu proprietăți oxidante ale plumbului determină apariția de nefropatii şi suferințe abdominale. Plumbul are acțiune inhibitoare asupra unor enzime implicate în biosinteza hemului(α-aminolevulinat dehidrataza şi ferochelataza) determinând apariția anemiei.

6.2.7. *Grupa VA (15)*

În această grupă sunt cuprinse elementele azot (N), fosfor (P), arsen (As), stibiu (Sb), bismut (Bi). Ultimul strat conține cinci electroni, având configurația ns^2np^3. Starea de oxidare maximă este V+ şi se manifestă rar, numai în cazul unor derivați halogenați de forma EX_5 (E = element). Atomii elementelor din această grupă nu formează combinații ionice, putând exista în soluție numai cationi Sb^{3+} şi Bi^{3+}, deoarece în cazul acestor două elemente

(elemente grele) se manifestă fenomenul de ecranare a nucleului, datorat numărului mare de straturi electronice.

Poziţia elementelor din grupa VA în raport cu gazele rare nu permite, în general, manifestarea tendinţei de a forma ioni negativi, deoarece repulsia datorată electronilor atomilor este atât de mare, încât nucleul nu mai poate atrage alţi trei electroni necesari completării învelişului electronic exterior. Ionii N^{3-}, P^{3-}, As^{3-} există numai în stare solidă în unele azoturi, fosfuri şi arseniuri metalice, combinaţii care în soluţie hidrolizează:

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

$$Co_3P_2 + 6H_2O = 3Co(OH)_2 + 2PH_3$$

Atomii elementelor din această grupă au tendinţa de a forma legături covalente, cu participarea celor trei electroni p de valenţă.

Prezenţa perechii de electroni neparticipanţi determină capacitatea elementelor din această grupă de a realiza legături coordinative, având rol de donori de electroni, proprietate mai accentuată în cazul azotului.

Azotul, singurul element gazos din grupă, se deosebeşte de celelalte elemente ale grupei, deoarece poate să formeze compuşi în toate stările de oxidare de la 1 la 5, în stare hibridizată poate realiza legături duble sau triple. Capacitatea de a forma legături triple explică existenţa moleculelor N_2, spre deosebire de celelalte elemente ale grupei, care există ca agregate mari ce conţin legături simple. Azotul nu prezintă modificaţii alotropice, în timp ce fosforul, arsenul şi stibiul, în stare solidă, prezintă multe astfel de modificaţii. Bismutul în stare solidă are structură metalică.

În grupă, odată cu creşterea numărului de ordine, cresc densitatea, punctul de topire, punctul de fierbere, raza atomică, raza ionică. Electronegativitatea scade in grupă de la azot la bismut.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

In urma reacției cu hidrogenul, elementele grupei VA formează combinații de tipul EH_3 (hidruri). La atomul central există o pereche de electroni neparticipanți, care poate coordina H^+, rezultând ioni *oniu* (NH_4^+, PH_4^+). Bazicitatea hidrurilor scade în grupă de la azot la arsen.

Reacția cu oxigenul a elementelor grupei conduce la obținerea de anhidride, combinații de tipul:

$$4E + 3O_2 = 2E_2O_3$$

$$4E + 5O_2 = 2E_2O_5$$

Prin reacția anhidridelor cu apa rezultă acizi:

$$E_2O_3 + H_2O = 2HEO_2$$

$$E_2O_5 + H_2O = 2HEO_3$$

În cazul azotului, anhidridele azotoasă (N_2O_3) și azotică (N_2O_5) reacționează cu apa, rezultând acid azotos (HNO_2) și acid azotic (HNO_3). Oxiacizii în care elementele se află în stare de oxidare 3 sunt agenți reducători, a căror stabilitate scade de la azot la arsen. În stare de oxidare 5, oxoacizii sunt oxidanți, tăria lor diminuând de la azot la arsen. În oxizii sau oxiacizii săi, azotul are numărul maxim de coordinație trei (HNO_3). Față de hidrogen și radicali organici, în săruri de amoniu sau tetraalchilamoniu, numărul maxim de coordinație al azotului este patru.

Elementele fosfor și arsen prezintă în oxiacizii lor număr de coordinație patru (H_3PO_4, As_3PO_4).

Odată cu creșterea numărului atomic, caracterul nemetalic scade odată cu scăderea caracterului acid al oxizilor. Astfel, N_2O_3 și P_2O_3 sunt anhidride, As_2O_3 și Sb_2O_3 au caracter amfoter, iar Bi_2O_3 are caracter bazic.

Azotul este un element esențial în organismele vii, deoarece intră în alcătuirea aminoacizilor, unități structurale fundamentale ale moleculelor de

BCU "Alexandru Ioan Cuza" UNIVERSITY LIBRARY

proteine şi acizilor nucleici, macromolecule biochimice care transportă informația genetică.

În organismele vegetale, azotul este al patrulea element mineral ca abundență şi unul dintre cele mai importante ca implicare în nutriția minerală. El intră în structura proteinelor citoplasmatice, a proteinelor membranare, a proteinelor de rezervă, a enzimelor, a acizilor nucleici, a clorofilelor etc. În metabolismul vegetal, azotul este implicat în biosinteza proteinelor, care se realizează în citoplasmă, cloroplaste şi mitocondrii. Procesele de creştere şi dezvoltare ale organismelor vegetale se desfăşoară în condiții normale, dacă azotul se află în raport optim cu fosforul şi potasiul.

Azotul molecular din atmosferă nu poate fi utilizat direct de organismele vii. El trebuie transformat în compuşi utilizabili sau fixat pentru a putea fi folosit. Transformările azotului şi compuşilor săi în natură se realizează printr-un proces biochimic ciclic, denumit ciclul azotului (fig. 44). Azotul atmosferic pătrunde în sol pe două căi, prin intermediul unor bacterii specifice, fixatoare de azot, care transformă azotul atmosferic în ioni de amoniu utilizabili şi prin dizolvarea unor oxizi ai azotului în apa de ploaie.

Bactriile fixatoare de azot din nodozitățile radiculare ale plantelor leguminoase utilizează azotul pentru biosinteza unor compuşi azotați necesari plantelor gazdă. După moartea plantelor, aceşti compuşi rămân în sol, unde se acumulează.

În timpul descărcărilor electrice şi sub acțiunea radiațiilor UV, azotul din aer este oxidat la oxizi, care reacționează cu apa de ploaie, rezultând acizii azotos şi azotic. Aceşti acizi interacționează mai departe cu carbonații de la suprafața solului, rezultând azotiți şi azotați, utilizabili de către plante.

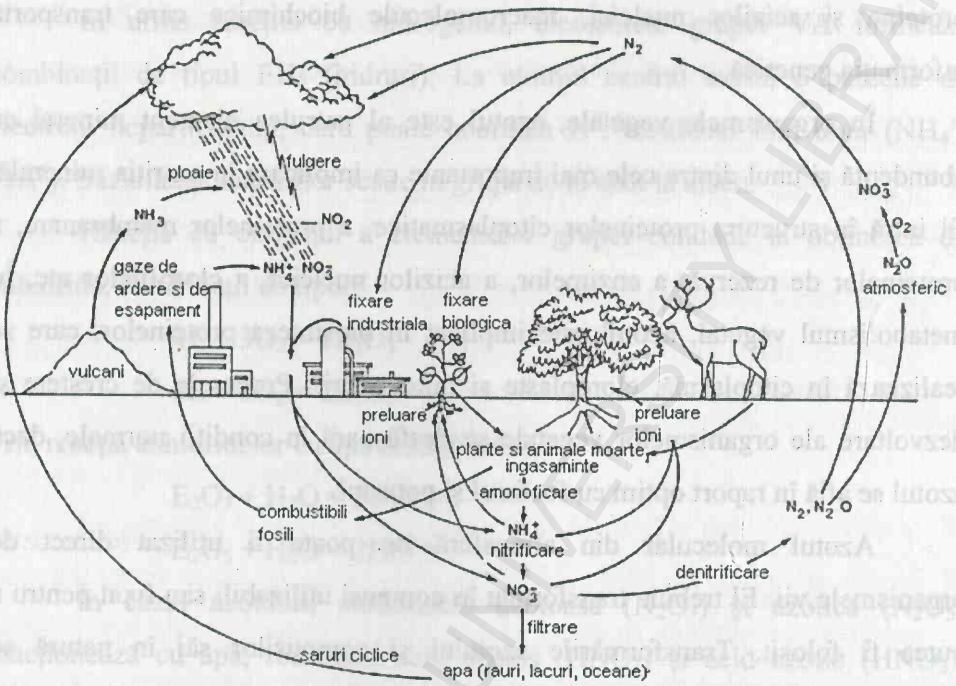


Figura 44. Ciclul azotului în natură
(d. forages.oregonstate.edu/nfgc/topics.cfm?ID=174)

Cantități mari de azot provin din substanțele organice care conțin acest element și rezultă prin acțiunea de dezaminare exercitată de anumite bacterii asupra organismelor vegetale și animale moarte. În procesul de dezaminare, compușii organici cu azot sunt degradați până la amoniac. Asupra acestuia din urmă acționează bacteriile denitrifiante și nitrifiante. Bacteriile denitrifiante acționează asupra unor cantități mici de amoniac, oxidându-l până la azot molecular, care se degajă în atmosferă. Bacteriile nitrifiante transformă amoniacul în acid azotos, care se oxidează în continuare la acid azotic, sub acțiunea unor bacterii specializate. În final, acidul azotic se transformă în azotați, care sunt preluați de plante.

BCU "SPIRU HARET" UNIVERSITY LIBRARY

Plantele își procură azotul necesar sintezei proteice din sărurile de amoniu și azotații existenți în sol. Azotul organic ia parte la biosinteza proteică, mai întîi vegetală, apoi animală, și revine parțial în sol. În acest proces, se stabilește un echilibru dinamic între lumea minerală, lumea vegetală și cea animală.

Fosforul este un alt element al grupei, important pentru creșterea și dezvoltarea organismelor vii. Contrar celorlalte elemente, cum ar fi azotul sau carbonul, fosforul nu se găsește decât în sol. Atât fosforul organic, cât și cel mineral sunt insolubili. Solubilizarea este realizată de fosfataze, enzime prezente în rădăcini, sau prin intermediul microorganismelor care excretă acizi organici sau chelați. Sub formă de fosfați, fosforul este preluat din sol de către plante, translocat prin tulpini și depozitat în organele tinere și semințe. De la plante, fosforul este preluat de animale.

Fosforul este un element de importanță vitală pentru metabolismul celular al tuturor formelor de viață. Sub formă de anion fosfat, intră în constituția nucleotidelor, acizilor nucleici și altor biomolecule simple sau complexe. Celulele vii utilizează fosforul pentru transferul energiei celulare de la procese exergonice la procese endergonice, prin intermediul acidului adenozin trifosforic (ATP) care captează, păstrează și transportă energia liberă (în procese de fosforilare oxidativă, glicoliză sau fotofosforilare). De asemenea, fosforul intră în structura fosfolipidelor, componenți structurali principali ai membranelor celulare. Fosforul este recunoscut, de asemenea, pentru participarea sa la menținerea echilibrului acido- bazic al organismului.

În plus, în cazul plantelor, acest element stimulează procesele de înflorire, fructificare, maturare a fructelor etc.

BCU "CAROL I" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Anionii fosfat şi unii esteri ai acidului fosforic sunt prezenți în toate celulele animale, fiind absolut necesari desfăşurării normale a proceselor metabolice. Anionii fosfat reprezintă constituenți minerali ai țesutului osos (sub formă de fosfați de calciu), există în țesutul muscular al vertebratelor, fiind implicați, de asemenea, în sistemul tampon sanguin. Compuşii cu fosfor trivalent sunt toxici pentru organismul animal.

Arsenul se găseşte în cantități mici în toate țesuturile animale şi vegetale. În stare de oxidare III, arsenul este toxic pentru organismul animal.

6.2.8. *Grupa VIA (16)*

Elementele acestei grupe, oxigenul (O_2), sulful (S), seleniul (Se), telurul (Te), şi poloniul (Po) au pe stratul de valență şase electroni. Configurația electronică a ultimului strat este ns^2np^4.

Tendința generală este de acceptare a doi electroni, pentru realizarea configurației stabile a celui mai apropiat gaz rar din sistemul periodic al elementelor.

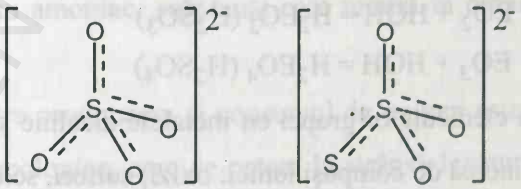
Cu elementele electropozitive, formează combinații ionice, în care elementele grupei sunt divalent negative.

Atomii elementelor îşi pot completa octetul şi prin formarea a două covalențe, caz în care intervin cei doi electroni p necuplați. Cu excepția oxigenului, elementele grupei pot prezenta starea de oxidare maximă şase, corespunzătoare numărului grupei. Comportarea diferită a oxigenului, atât în stare elementară, cât şi în combinațiile sale, este datorată faptului că electronii de pe ultimul strat sunt legați puternic, din cauza sarcinii nucleare mari în raport cu raza atomică relativ mică. Datorită potențialului mare de ionizare

(314 kcal/mol), oxigenul reacționează cu toate elementele, formând compuși în care funcționează în starea de oxidare –2, cu excepția fluorului (singurul element mai electronegativ decât oxigenul) unde este în stările de oxidare +1 sau +2 (F_2O, FO). Cu elementele vecine din perioada 2 (azot, carbon) oxigenul poate forma legături simple și duble.

Omologii oxigenului, la care numărul cuantic principal este mai mare decât 2, conțin și orbitali de tip d, pe care pot fi promovați electronii exteriori. Este motivul pentru care combinațiile în care elementele grupei prezintă covalențe mai mari decât doi nu provin din stări fundamentale ale atomilor, ci hibridizate.

Atomii elementelor sulf, seleniu, și telur pot forma legături coordinative, având rol de donori de electroni. Perechile de electroni care participă la realizarea acestui tip de legături sunt perechile de electroni din orbitalii exteriori s sau p și uneori d. Atomii elementelor din această grupă, în special ai oxigenului, pot avea și rol de acceptori de electroni, proprietate care se manifestă în cazul oxoacizilor. În aceste combinații, sulful poate înlocui oxigenul, formînd tioacizi, în care sulful are rol de acceptor de electroni.



H_2SO_4 (oxoacid) $H_2S_2O_3$ (tioacid)

Tendința de a trece de la caracterul nemetalic (oxigen, sulf), la semimetalic (seleniu, telur) și metalic (poloniu) se observă în multe dintre proprietățile acestor elemente.

În grupă, masele atomice, punctele de topire, punctele de fierbere, razele atomice şi razele ionice cresc de la oxigen la telur, scăzând în acelaşi sens caracterul electronegativ al elementelor.

În condiții normale de temperatură şi presiune, oxigenul există în stare diatomică, în timp ce această stare este realizată de celelalte elemente ale grupei la temperaturi mai mari decât punctele lor de fierbere.

Toate elementele grupei există în mai multe forme alotropice, care se manifestă prin diferite forme moleculare, în cazul oxigenului, şi prin variația structurii cristaline, în cazul elementelor în stare solidă.

Elementele grupei reacționează cu hidrogenul, formând compuşi de forma EH_2, a căror stabilitate diminuează în grupă de sus în jos. Moleculele de apă, spre deosebire de hidrurile celorlalte elemente din grupă, au o tendință pronunțată de a participa la realizarea de legături de hidrogen. Cu excepția apei, aceşti compuşi prezintă caracter slab acid, caracter care se intensifică în grupă odată cu creşterea volumului atomic.

În urma reacției cu oxigenul, rezultă compuşi de forma EO_2 şi EO_3, anhidride acide, care prin reacția cu apa conduc la obținerea de acizi:

$$EO_2 + HOH = H_2EO_3\ (H_2SO_3)$$
$$EO_3 + HOH = H_2EO_4\ (H_2SO_4)$$

Reacția elementelor grupei cu metalele alcaline şi alcalino-pământoase conduce la obținerea de compuşi ionici: oxizi, sulfuri, seleniuri şi telururi

Oxigenul este, din punct de vedere cantitativ, unul dintre cele mai abundente elemente de pe Pământ, existând sub formă de apă, oxizi, silicați, sulfați, carbonați etc. În stare liberă, oxigenul reprezintă aproximativ 20% din atmosfera terestră, iar în apă reprezintă aproximativ 88%.

BCU "CAROL I" UNIVERSITY LIBRARY

Cu excepția gazelor rare, cu care nu reacționează, a halogenilor și a metalelor nobile, cu care nu se combină în mod direct, oxigenul formează oxizi, direct, cu toate celelalte elemente din sistemul periodic.

Prin acțiunea radiațiilor UV asupra moleculei de oxigen se formează, în straturile superioare ale atmosferei, ozonul (O_3), care are rolul de a proteja organismele vii de efectele nocive ale radiațiilor cu lungimi de undă mici, reprezentând în același timp și o barieră termică.

Oxigenul este un element esențial pentru viața pe planetă, asigurând respirația organismelor aerobe, proces în urma căruia se petrece oxidarea anumitor substanțe organice, rezultând dioxid de carbon, apă și energie, utilizată de organisme pentru diferite funcții vitale. Plantele verzi, algele și anumite microorganisme preiau dioxidul de carbon, pe care îl utilizează în procesul de fotosinteză, pentru biosinteză de glucide. În urma acestui proces se eliberează oxigen în atmosferă (fig. 45).

Diferitele tipuri de combustii, precum și putrezirea organismelor după moarte, se petrec tot în prezența oxigenului. Prin putrezire, substanțele organice se transformă în substanțe simple precum apa, dioxidul de carbon, hidrogenul sulfurat sau amoniac, substanțe care reintră în circuitul general al substanțelor naturale.

Echilibrul dintre producerea și consumul de oxigen este controlat prin procese biologice și geologice, care se petrec în strânsă legătură cu circulația carbonului în natură. Ciclul oxigenului este un ciclu biogeochimic între cele trei mari rezervoare de oxigen: atmosfera, biosfera și litosfera.

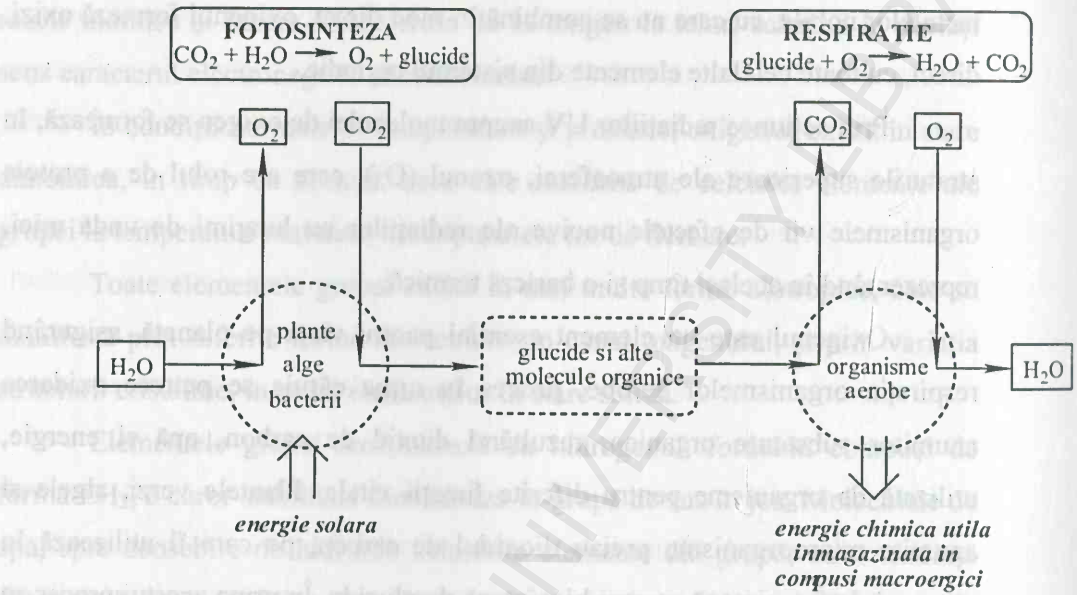


Figura 45. Ciclul oxigenului în lumea vie

Sulful este un element esențial pentru organismele vii. Urme de sulf se găsesc în atmosferă, sub formă de dioxid de sulf, de unde plantele pot să le absoarbă prin frunză.

În organismele animale, sulful este prezent în structura aminoacizilor cisteină și metionină. Ca urmare, este prezent în toate polipeptidele, proteinele și enzimele care conțin acești aminoacizi. Cel mai mare conținut de sulf îl au keratinele prezente în epidermă, păr și unghii. Sulful participă la reacții de oxido-reducere implicate în metabolismul organismelor vii prin grupările tiolice libere sau eliberate în prezența biocatalizatorilor din compuși organici (-SH din glutation de exemplu). Importante în structura proteinelor sunt punțile disulfidice dintre reziduurile de cisteină (de exemplu, în cazul proteinei-

hormon insulină). Sulful intră în structura unor vitamine (tiamina, biotina), alcaloizi și uleiuri eterice.

Cercetări recente evidențiază, pe de o parte, importanța sulfului în biosinteza cofactorilor și situsurilor active vitale din proteine și, pe de altă parte, rolul său în mecanismele complexe în care este implicat (Akabayov et al., 2005). Sulful are rolul de a proteja celulele împotriva factorilor dăunători, cum ar fi poluarea și radiațiile dăunătoare. Este implicat, de asemenea, în funcționarea normală a ficatului și în încetinirea procesului de îmbătrânire.

În viața plantelor, sulful este un element indispensabil, pentru aprovizionarea căruia acestea și-au perfecționat mecanisme specifice, care să coreleze necesarul cu disponibilul.

Ciclul biologic al sulfului cuprinde etape de mineralizare ale sulfului organic la o formă anorganică (H_2S), oxidare a sulfului elementar și sulfiților la sulfați, reducerea sulfaților la sulfiți, imobilizarea microbiană a compușilor cu sulf și încorporarea ulterioară în forme organice ale acestui element (fig. 46).

Seleniul este un microelement esențial pentru funcționarea enzimelor seleniu-dependente, cunoscute sub numele de selenoproteine (sunt caracterizate, până la această dată, unsprezece astfel de enzime). Unele dintre aceste enzime sunt antioxidante (glutation peroxidazele), participând la reducerea efectelor nocive ale speciilor reactive de oxigen (Ursini et al., 1999), iar altele (tioredoxin reductazele), la regenerarea unor sisteme antioxidante, posibil și ale vitaminei C (Holben et Smith, 1999; Mustacich, et Powis, 2000). Trei enzime diferite, seleniu-dependente, pot acționa asupra hormonilor tiroidieni activându-i sau dezactivându-i, mecanisme cu implicații directe asupra metabolismului, în general, și asupra proceselor de creștere și

dezvoltare, în special (Holben et Smith, 1999; Larsen, 1998). Selenoproteine, cum ar fi selenoproteinele P din plasmă, proteine de transport capabile de protecție antioxidantă a celulelor epiteliale, și selenoproteinele W din mușchi, cu posibil rol în metabolismul muscular, sunt în studiu.

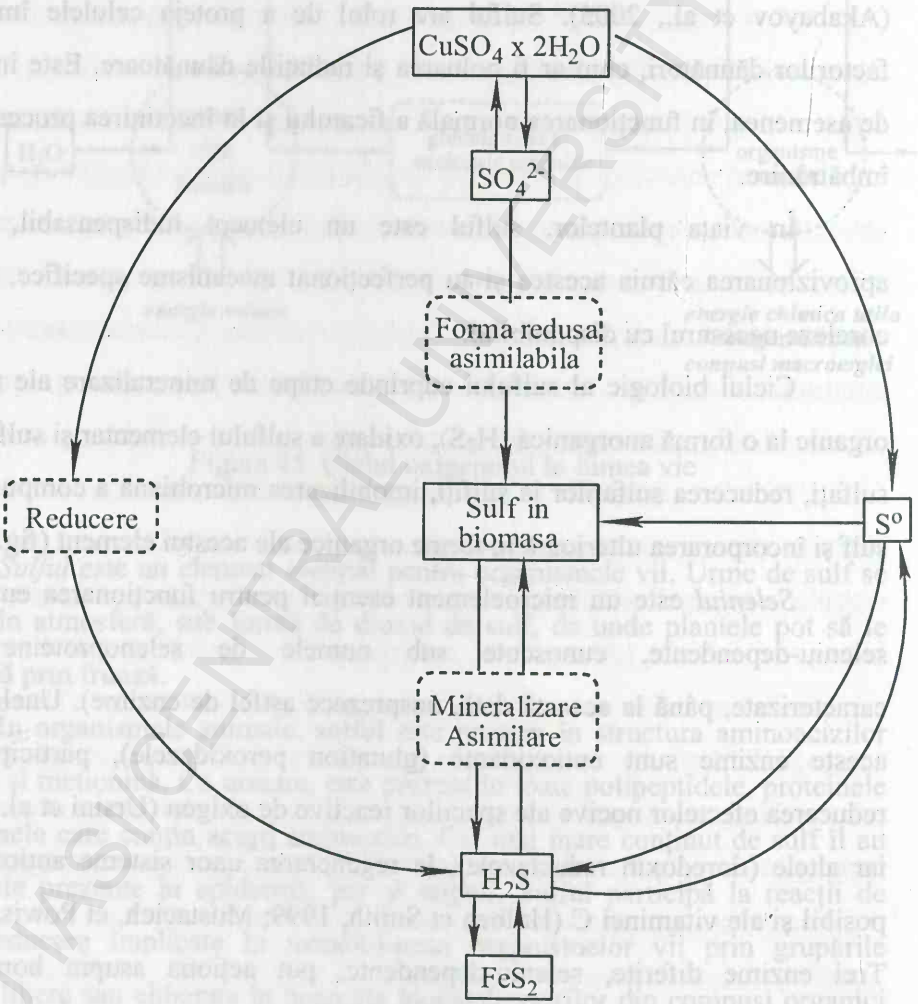


Figura 46. Ciclul biologic al sulfului (d. Gobat et al. 1998)

BCU IAȘI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spre deosebire de animale, plantele nu necesită seleniu pentru supraviețuire deși, atunci cînd seleniul este prezent în sol, plantele încorporează acest element în compuși care conțin sulf. Toleranța plantelor la seleniu este diferită, deosebirile fiind determinate de sistemele lor de detoxifiere în legătură cu acest element.

6.2.9. *Grupa VIIA (17)*

Elementele grupei sunt fluor (F), clor (Cl), brom (Br), iod (I), astatin (At) și au pe ultimul strat șapte electroni. Configurația electronică a stratului de valență este ns^2np^5.

Datorită poziției în sistemul periodic, imediat înaintea gazelor rare, atomii halogenilor manifestă tendința de completare a octetului prin acceptarea unui electron formînd anioni monovalenți. Cu elementele electropozitive formează combinații ionice, EX.

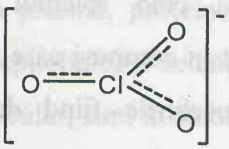
Atomii elementelor își pot completa octetul și prin participarea unui electron (necuplat) la formarea unei covalențe cu elemente electronegative (EX_n).

Cu excepția fluorului, halogenii pot forma compuși tri-, penta- și heptacovalenți.

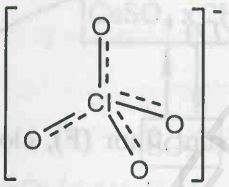
Elementele pot realiza și legături coordinative prin perechea de electroni s și perechile de electroni p din stratul exterior, elemente având rol de donori de electroni. Numărul maxim de coordinații este trei. De exemplu, clorul realizează:

- o singură legătură coordinativă, în acidul cloros ($HClO_2$),

- două legături coordinative, în acidul cloric ($HClO_3$),



- trei legături coordinative, în acidul percloric ($HClO_4$)



În grupă, odată cu creşterea masei atomice, starea de agregare a halogenilor variază de la gaz, la lichid şi apoi la solid. Densitatea, punctele de fierbere şi de topire cresc, iar culoarea se închide (fluorul este un gaz de culoare galben-deschis, clorul este un gaz galben-verzui, bromul este un lichid brun, iodul solid cenuşiu-violet, care la încălzire sublimează). Moleculele halogenilor sunt biatomice, iar stabilitatea lor diminuează de la clor la iod. Legăturile dintre atomi sunt legături covalente nepolare. Halogenii au miros caracteristic şi sufocant.

Solubilitatea halogenilor în apă scade odată cu creşterea masei atomice. Fluorul nu se dizolvă în apă, ci reacţionează energic cu aceasta:

$$2F_2 + 2H_2O = 4HF + O_2$$

Halogenii prezintă caracter nemetalic pronunţat, puternic electronegativ. În grupă, afinitatea pentru electroni scade de la fluor la iod. Datorită acestui caracter, halogenii sunt oxidanţi foarte energici, proprietate care diminuează în grupă de sus în jos. Fluorul este cel mai reactiv dintre toate elementele cunoscute. Reacţionează cu toate metalele, chiar aur şi platină.

În combinațiile ionice, halogenii sunt înlocuiți în ordinea fluor, clor, brom, iod.

$$2Na^+Br^- + Cl_2 = 2Na^+Cl^- + Br_2$$

Pe măsură ce scade afinitatea pentru electroni a ionilor simpli în grupă, se accentuează afinitatea pentru electroni a ionilor complecşi. De aceea stabilitatea acizilor oxigenați creşte în grupă de la fluor la iod. Ca urmare, în combinațiile covalente, halogenii se înlocuiesc în ordinea inversă decât în cele ionice:

$$2KClO_3 + I_2 = 2KIO_3 + Cl_2$$

Toți halogenii, cu excepția fluorului, reacționează cu apa conform reacției:

$$X_2 + HOH = HOX + HX$$

Fluorul şi iodul au unele caractere mai diferite, în sensul că fluorul are tendință mai mare de ionizare. Majoritatea fluorurilor sunt compuşi ionici, pe când iodul are tendință mare de a forma combinații covalente.

În natură, halogenii nu se găsesc liberi, ci sub formă de halogenuri. Anionii de fluor, clor, brom, iod au rol important în organismele animale şi vegetale.

Fluorul este considerat un microelement important în organismul animal, în special pentru menținerea sănătății dinților, dar se mai găseşte în oase, sânge, păr, unghii şi copite. De asemenea, este implicat în procesele de coagulare a sângelui, manifestînd efect anticoagulant. Necesarul de fluor pentru organismele animale este asigurat din plante şi apă.

Pe parcursul perioadei de vegetație a plantelor, fluorul se acumulează în frunze în doze diferite, prin translocarea sa din sistemul radicular. În concentrații mici, manifestă efecte stimulatoare ale sistemului respirator al

BCU SCIENTIFIC LIBRARY

plantelor, intervenind și în inhibarea procesului de sinteză a pigmenților fotoasimilatori (Zamfirache, 2005).

Clorul, fiind un element foarte reactiv, nu apare liber în natură, ci numai sub formă de combinații. În cantitate mare se găsește în organismele merine inferioare. Alături de ionii de sodiu, reglează echilibrul acido-bazic din organismul animal precum și presiunea osmotică a sângelui. Sub formă de acid clorhidric, intră în compoziția sucului gastric (0,3 - 0,4%), asigurând pH-ul acid necesar desfășurării reacțiilor enzimatice specifice.

Prezența clorului a fost evidențiată în numeroase plante inferioare și superioare, dar rolul său nu este pe deplin elucidat. Se cunoaște că este implicat în procesele de osmoreglare, în reglarea permeabilității celulare, în deschiderea și închiderea stomatelor, în intensificarea procesului de diviziune celulară la nivel foliar etc. De semenea, clorul este activator al unor enzime (adenozintrifosfatază, α-amilază), inhibitor al absorbției și metabolizării azotului, inhibitor al biosintezei aminoacizilor și proteinelor.

Bromul se găsește în unele plante și organisme marine. Rolul său este puțin important, în concentrații scăzute putând influența pozitiv dezvoltarea organismelor vegetale.

Iodul este un microelement important, atât pentru plante, cât și pentru animale.

Pentru organismul animal, este un microelement nemetalic necesar în sinteza hormonilor tiroidieni, esențiali pentru funcționarea normală a glandei tiroide, care deține un rol important în metabolismul iodului.

În cazul plantelor, iodul se găsește în cantități mici în toate organele. Cele mai mari cantități se înregistrează în unele alge marine și în unele specii de spongieri (Zamfirache, 2005). Rolul său este de stimulator al creșterii și

dezvoltării organismelor vegetale, în special a celor horticole, și activator al unor enzime (peroxidaza, invertaza).

În general, halogenii exogeni în stare gazoasă au acțiune toxică și atacă ochii și căile respiratorii. Bromul în stare lichidă atacă pielea.

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE

1. Akabayov, B., Doonan, C.J., Pickering, I.J., George, G.N., Sagi, I. – 2005, *Using softer X-ray absorption spectroscopy to probe biological systems*, J. Synchrotron Rad. 12, 392-401.
2. Albu, D.C., Brezeanu M. – 1974, Mică enciclopedie de chimie, Ed. Enciclopedică Română, Bucureşti.
3. Asai, K. – 1989, Miracle cure organic germanium, Japan Publications Inc.
4. Atkins, P.W., Jones L. – 2001, Chemical principles: The Quest for Insight, W.H. Freeman & Company; 2nd edition.
5. Badea, F. – 1973, Mecanisme de reacţie în chimia organică, Ed. Ştiinţifică, Bucureşti.
6. Banks, W.A, Kastin, A.J. – 1989, *Aluminum-induced neurotoxicity: alterations in membrane function at the blood-brain barrier*, Neurosci. Biobehav. Rev., 13(1), 47-53.
7. Beard, J.L., Dawson, H.D. – 1997, Iron. O'Dell, B.L., Sunde, R.A., eds. Handbook of nutritionally essential minerals, New York, Marcel Dekker, Inc., 275-334.
8. Beedham, C. – 1985, *Molybdenum hydroxylases as drug-metabolizing enzymes*, Drug. Metab. Rev., 16(1-2), 119-156.
9. Buckley, C. – 2005, Introduction to Atomic Structure, Institute of Higher Education, North East Wales, http://www.newi.ac.uk/buckleyc/atomic.htm#Atomic Structure.
10. Burzo, I., Toma, S., Crăciun, C., Dobrescu, A., Delian, E. – 1999, Fiziologia plantelor de cultură, vol. I, Procesele fiziologice din plantele de cultură, Intreprinderea Editorial-Poligrafică Stiinţa, Chişinău, Republica Moldova.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

11. Carnieri, E.G., Martins, I.S., Vercesi, A.E. – 1987, *The mechanism and biological role of calcium transport by plant mitochondria*, Braz. J. Med. Biol. Res.20(5), 635-638.
12. Chambers, C., Holliday, A.K. – 1975, Modern inorganic chemistry, Acford, R.J. Ltd., Industrial Estate, Sussex, Anglia.
13. Cojocaru, D. – 1996, Biochimia vitaminelor, Ed. GAMA, Iaşi.
14. Dillard, C.R, Goldberg, D.E. – 1978, Chemistry – reactions, structure and properties, Macmillan Publishing Co., Inc, New York.
15. Dima, I., Vasiliu, G., Ciobotaru, D., Muscalu, Şt. – 1972, Dicţionar de fizică, Ed. Enciclopedică Română.
16. Enciclopedia Liberă Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/.
17. Fairbanks, V.F. – 1999, Iron in Medicine and Nutrition, Shils, M., Olson, J.A., Shike, M., Ross, A.C., eds., Nutrition in Health and Disease, 9th ed. Baltimore, Williams & Wilkins, 223-239.
18. Gissen, A.S. – 1994, *Cooper: the maligned mineral*, VRP's Newsletter.
19. Gobat, J.M., Aragno, M., Matthey, W. – 1998, Le sol vivant, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, France.
20. Holben, D.H., Smith, A.M. – 1999, *The diverse role of selenium within selenoproteins: a review*, J. Am. Diet. Assoc., 99(7), 836-843.
21. Humelnicu, D. – 2002, Introducere în chimia anorganică, Ed. Univ. "Alexandru Ioan Cuza", Iaşi.
22. Jurcă,V., Tănase, E., Budeanu, E. – 1984, Lucrări practice de chimie generală, Ed. Univ. „Alexandru Ioan Cuza", Iaşi.
23. Kletzin, A., Adams, M.W.W. - 1996, *Tungsten in biological systems*, FEMS Microbiol. Rev., 18, 5-63.
24. Lane, T.W., Morel, F.M. – 2000, *A biological function for cadmium in marine diatoms*, Biochemistry, 97(9), 4627-4631.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

25. Larsen, P.R., Davies, T.F., Hay, I.D. – 1998, The thyroid gland, Wilson, J.D., Foster, D.W., Kronenberg, H.M., Larsen, P.R., eds. Williams Textbook of Endocrinology. 9th ed. Philadelphia, W.B. Saunders Company.

26. Linder, M.C., Hazegh-Azam, M. - 1996, *Copper biochemistry and molecular biology*, Am. J. Clin. Nutr., 63(5):797S-811S.

27. Marcu, Gh. – 1991, Chimie anorganică, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti.

28. Marschner, H. – 2002, Mineral nutrition of hight plants, Elsevier Science Imprint, London.

29. Meisch, H.U., Benzschawel, H. – 1978, *The role of vanadium in green plants. III. Influence on cell division of Chlorella*, Arch Microbiol., 116(1), 91-95.

30. Milică, C.I., Dorobanţu, N., Nedelcu, P., Baia, V., Suciu, T, Popescu, F., Teşu, V., Molea, I. – 1982, Fiziologia plantelor, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.

31. Mukund, S., Adams, M.W.W. - 1995, *Glyceraldehyde3phosphate ferredoxin oxidoreductase, a novel tungstencontaining enzyme with a potential glycolytic role in the hyperthermophilic archaeon Pyrococcus furiosus*, J. Biol. Chem. 270, 8389-8392.

32. Mülliken, R.S. – 1948, *Molecular orbital method and molecular ionization potentials*, Phys. Rev., 74, 736-738.

33. Mustacich, D., Powis, G. - 2000, *Thioredoxin reductase,* Biochem. J., 346 Pt 1, 1-8.

34. Negoiu, D. – 1972, Tratat de chimie anorganică, vol. I, Ed. Tehnică, Bucureşti.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

35. Nenițescu, C.D. – 1985, Chimie generală, Ed. Didactică și Pedagogică, București.

36. Nielsen, F.H. – 1999, Ultratrace minerals, Shils, M., Olson, J.A., Shike, M., Ross, A.C., eds., Nutrition in Health and Disease, 9th ed. Baltimore, Williams & Wilkins, 283-303.

37. Öpik, H., Rolfe, S. – 2005, The physiology of flowering plants, Cambridge University Press.

38. Pauling, L. – 1928, *The shared-electron chemical bond*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 14(4), 359-362.

39. Pauling, L. – 1931, The nature of the chemical bond. Aplication of results obtained from the quantum mechanics and from a theory of paramagnetic susceptibility to the structure of molecules, California Institute of Technologz, 280(53), 1367-1400.

40. Rișavi, I., Ionescu, I. – 1974, Chimie și probleme de chimie pentru concursul de admitere în învățământul superior, Ed. Tehnică, București.

41. Shils, M.E. – 1999, Magnesium, Shils, M., Olson, J.A., Shike, M., Ross, A.C., eds. Nutrition in Health and Disease, 9th ed. Baltimore, Williams & Wilkins, 169-192.

42. Slater, J. – 1931, *Directed valence in polyatomic molecules*, Phys. Rev., 37, 481-489.

43. Spencer, H., Norris, C., Williams, D. – 1994, *Inhibitory effects of zinc on magnesium balance and magnesium absorption in man*, J. Am. Coll. Nutr., 13(5):479-484.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

44. Ursini, F., Heim, S., Kiess, M. – 1999, *Dual function of the selenoprotein PHGPx during sperm maturation*, Science, 285(5432), 1393-1396.

45. Vincent, J.B. – 2000, *Elucidating a biological role for chromium at a molecular level*, Acc. Chem. Res., 33(7), 503-510.

46. Zamfirache, M.M – 2005, Fiziologie vegetală, vol. I, Ed Azimuth, Iaşi.

47. Zarnea, G. - 1994, Tratat de microbiologie generală, vol. V, Ed. Academiei Române.

48. Zumdahl, S.S. – 1989, Chemistry, D.C. Heath and Company, Massachusetts.

49. ***** - 1997, Calcium, Dietary Reference Intakes: Calcium, Phosphorus, Magnesium, Vitamin D, and Fluoride, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine.Washington D.C., National Academy Press, 71-145.

50. ***** - 2001, Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, Manganese. Dietary reference intakes for vitamin A, vitamin K, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc, Washington, D.C., National Academy Press, 394-419.

BCU IAŞI/CELTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

CAP. I BAZE TEORETICE ALE CHIMIEI

1.1. Definiție și ramuri ale chimiei 5
1.2. Unități de măsură 6
1.3. Materia și substanțele chimice 12
1.4 Elemente chimice 16
1.5. Reprezentarea substanțelor chimice 18
1.6. Legi fundamentale ale chimiei 21
1.6.1. Legea conservării masei 21
1.6.2. Legea proporțiilor definite 23
1.6.2.1. Echivalent chimic 24
1.6.3. Legea proporțiilor multiple 26
1.6.4. Legea proporțiilor echivalente 27
1.6.5. Legea lui Avogadro 28
1.7 Legile gazelor 29
1.7.1. Legea Boyle – Mariotte 29
1.7.2. Legea lui Charles 30
1.7.3. Legea Gaz-Lussac 31
1.7.4. Legea generală a gazelor perfecte 31

CAP. II TEORIA ATOMICĂ A MATERIEI

2.1. Structura atomului 33
2.2. Modele atomice 35
2.2.1. Modele atomice precuantice 35

BCU IAȘI - CAROL I UNIVERSITY LIBRARY

2.2.2. Modele atomice cuantice..... 37
2.3. Orbitali atomici..... 49
2.3.1. Orbitali de tip s..... 49
2.3.2. Orbitali de tip p..... 50
2.3.3. Orbitali de tip d..... 51
2.3.4. Orbitali de tip f..... 52
2.4. Ocuparea cu electroni a orbitalilor atomici..... 54
2.4.1. Principiul ocupării succesive a orbitalilor cu electroni..... 54
2.4.2. Principiul de excludere al lui Pauli..... 55
2.4.3. Regula lui Hund..... 56

CAP. III SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

3.1. Generalități privind tabelul periodic al elementelor..... 57
3.2. Structura tabelului periodic al elementelor..... 58
3.3. Corelații între structura învelișului de electroni și poziția elementelor în sistemul periodic..... 64
3.4. Periodicitatea proprietăților elementelor chimice..... 71
3.4.1. Proprietăți neperiodice ale elementelor chimice..... 71
3.4.2. Proprietăți periodice ale elementelor chimice..... 71

CAP. IV LEGĂTURI CHIMICE

4.1 Legături chimice intramoleculare..... 79
4.1.1. Legătura ionică..... 79
4.1.2. Legătura covalentă..... 82
4.1.2.1. Hibridizarea..... 92

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

4.1.3. Legătura metalică 106
4.2. Legături chimice intermoleculare 109
4.2.1. Legătura de hidrogen 109
4.2.2. Legăturiprin forțe van der Waals 114

CAP. V STOECHIOMETRIA REACȚIILOR CHIMICE

5.1. Stoechiometria – definiție și instrumente de lucru 116
5.2. Reacții chimice 116
5.2.1. Reacții chimice fără modificarea stării de oxidare 117
5.2.1.1. Soluții tampon 124
5.2.2. Reacții chimice cu modificarea stării de oxidare 127
5.2.3. Aspecte cinetice și termochimice ale reacțiilor chimice 129
5.2.4. Echilibrul chimic 131

CAP.VI COMPONENȚI ANORGANICI AI MATERIEI VII

6.1. Apa, metabolit universal 140
6.2. Caracterizare generală și importanță biologică a elementelor din sistemul periodic 150
6.2.1. Hidrogen 150
6.2.2. Grupa IA (1) 152
6.2.3. Grupa IIA (2) 155
6.2.4. Metale tranziționale 158
6.2.5. Grupa IIIA (13) 166
6.2.6. Grupa IVA (14) 169
6.2.7. Grupa VA (15) 174

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

6.2.8. Grupa VIA (16)..... 180
6.2.9. Grupa VIIA (17)..... 187

BIBLIOGRAFIE..... 192

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

B.C.U "M. EMINESCU" IASI

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

„Elemente de Chimie generală" se adresează studenților din anul I de la Facultatea de Biologie, precum și specialiștilor din domenii conexe care, prin preocupările profesionale, au tangență cu chimia.

Autoarea

„Știința nu poate fi oprită. Omul va acumula cunoștințe indiferent care ar fi consecințele – iar noi nu putem anticipa care vor fi acestea. Știința va merge mai departe – chiar dacă suntem pesimiști, sau suntem optimiști, așa cum sunt eu. Știu că descoperiri măreție, interesante și valoroase pot și vor fi făcute... Dar știu de asemenea că vor fi făcute încă mai interesante descoperiri, pe care eu nu am imaginația să le descriu – și le aștept, plin de curiozitate și entuziasm."

Linus Pauling, 1947

ISBN 973-702-452-4

BCU IASI/CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY